ORSAY
n° ordre
2672

UNIVERSITE de PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

Présentée par

Denise BAILLY

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR ES-SCIENCES

SUJET : Décharge électrique continue dans CO_2.
Fréquences pour 4 espèces isotopiques symétriques.
Intensités et Populations pour $^{12}C^{16}O_2$.

Soutenue le 27 JANVIER 1983 devant la Commission d'examen

MM. A. FAYT
I.M. MILLS
H. SERGOLLE
G. GRANER
Melle C. ROSSETTI

} Examinateurs

M. R. WERTHEIMER — Président

LIBRARY
UNIVERSITY
OF

ORSAY
n° ordre
2672

UNIVERSITE de PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

Présentée par

Denise BAILLY

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR ES-SCIENCES

SUJET : Décharge électrique continue dans CO_2.
Fréquences pour 4 espèces isotopiques symétriques.
Intensités et Populations pour $^{12}C^{16}O_2$.

Soutenue le 27 JANVIER 1983 devant la Commission d'examen

MM. A. FAYT
I.M. MILLS
H. SERGOLLE
G. GRANER
Melle C. ROSSETTI

Examinateurs

M. R. WERTHEIMER

Président

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0013

A Gilbert AGNAN

La liberté intellectuelle, ou Sagesse,
c'est le doute. (...)
Douter, c'est examiner, c'est démonter
et remonter les idées comme des rouages,
sans prévention et sans précipitation,
contre la puissance de croire qui est
formidable en chacun de nous.

PROPOS (Le doute : 8 Juin 1912) ALAIN.

AVANT PROPOS

Il y a quelques années, lorsque je décidai de poursuivre mes études, Monsieur le Professeur Pierre BARCHEWITZ, alors Directeur du Laboratoire d'Infrarouge, m'y accueillit cordialement, avec bonté. J'ai été particulièrement sensible à la confiance dont il m'a honorée et je suis heureuse aujourd'hui de le remercier très chaleureusement de m'avoir permis de travailler à ses côtés, dans la joie et la sérénité.

A mes collègues, administratifs, techniciens et chercheurs, qui ont su créer, avec moi, autour de moi, ce climat de sérénité si nécessaire à l'étude, j'adresse mes plus vifs remerciements, je pense en particulier à ceux qui m'ont été les plus proches; je dois beaucoup à Messieurs Robert FARRENQ et Guy GUELACHVILI qui ont participé à la phase initiale de ce travail.

Cette étude a été effectuée en collaboration avec Mademoiselle Colette ROSSETTI, Maître de Conférences Adjoint, dont j'ai pu apprécier, au long des jours, les qualités humaines et scientifiques. Elle a su diriger mes efforts, me conseiller avec une compétence, une patience et une gentillesse qui m'ont beaucoup touchée; je lui en suis infiniment reconnaissante et je la remercie.

Ma tâche, du moins celle que je m'étais assignée jusqu'à ce jour, est maintenant terminée. J'ai demandé à Messieurs Raymond WERTHEIMER, Professeur à l'Université de Lille, André FAYT, Professeur à l'Université de Louvain-La-Neuve (Belgique), Ian MILLS,

Professeur à l'Université de Reading (U.K.), Henri SERGOLLE, Professeur à l'Université de PARIS XI, Georges GRANER, Directeur de Recherches au C.N.R.S., ainsi qu'à Mademoiselle Colette ROSSETTI, d'examiner ce travail et de le juger. Tous ont accepté avec la simplicité et la grande indulgence qui font d'eux des Maîtres; je tiens à leur exprimer ma plus vive gratitude pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette étude. Je remercie tout particulièrement Monsieur Georges GRANER, actuellement Directeur du Laboratoire d'Infrarouge de l'Université PARIS-SUD, de l'attention constante avec laquelle il a suivi ce travail ainsi que des conseils précieux qu'il a su me donner lors de la rédaction du manuscrit de cette thèse.

AU LECTEUR

Certains des tableaux et plusieurs des figures illustrant ce texte, primitivement destinés à être publiés dans des journaux scientifiques étrangers, sont rédigés en langue anglaise. Je n'ai pas cru devoir les refaire mais j'espère qu'ils ne constitueront pas une trop grande gêne lors de la lecture de ce mémoire.

Dans un ordre d'idées différent, je tiens beaucoup à prier le lecteur, sensible au problème de la conservation de la pureté de la langue française, de bien vouloir m'excuser d'avoir utilisé des expressions comme "écart standard" au lieu de "écart type" et probablement d'autres encore que le lecteur attentif aura pu remarquer.

INTRODUCTION

La détermination des populations des niveaux mis en jeu dans les milieux excités par décharge électrique continue est l'un des moyens d'étude des mécanismes complexes de transfert d'énergie entre les niveaux vibrationnels d'une molécule.

Plusieurs méthodes de travail sont possibles parmi lesquelles, pour l'étude de la molécule de gaz carbonique, nous avons retenu les deux suivantes.

1. La mesure du coefficient d'amplification des "plasmas (*)" par spectroscopie avec source laser sur les transitions à 10,4 um et 9,6 um.

Ces travaux ont fait l'objet de la thèse de 3ème cycle. Ils ont permis de mettre en évidence les lois de variation des populations des niveaux vibrationnels, ainsi que des températures, en fonction des divers paramètres étudiés : composition des mélanges, intensité du courant de décharge. Cependant, cette méthode de mesure de gain dans les plasmas, pour intéressante et précise qu'elle soit, ne permet d'atteindre que les trois niveaux vibrationnels impliqués dans les transitions lasers étudiées.

* Le mot "plasma" est habituellement utilisé pour qualifier des gaz fortement ionisés, nous l'emploierons cependant pour désigner nos milieux excités, suivant en cela Langmuir [1] qui le premier a introduit ce mot pour parler des gaz excités dans la colonne positive d'un tube à décharge.

2. L'étude de la fluorescence vibrationnelle des milieux excités.

Pour approfondir l'analyse des plasmas de CO_2 en régime stationnaire, nous avons étudié la fluorescence vibrationnelle des mélanges CO_2-N_2, CO_2-He, CO_2-N_2-He, à très haute résolution dans le domaine spectral correspondant aux transitions vibrationnelles $v_1 v_2^{\ell} v_3 \rightarrow v_1 v_2^{\ell} (v_3-1)$ (2400 à 2000 cm^{-1}).

Les premiers spectres de vibroluminescence enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type SISAM [2][3], de pouvoir séparateur 0,030 cm^{-1}, sont apparus extrêmement denses et contenant de très nombreuses transitions de type $\Delta v_3 = 1$ mettant en jeu des niveaux vibrationnels très élevés $v_3 \leq 12$. Seuls, les travaux de Mc Cubbin en 1974 [4] faisaient état de l'observation de telles transitions, toutefois en moins grand nombre.
Un premier travail d'étalonnage de toutes les raies rovibrationnelles présentes dans les spectres a été entrepris et a conduit à l'identification de 33 transitions vibrationnelles, dont 12 n'avaient jamais été observées jusqu'alors. Les constantes spectroscopiques rovibrationnelles attachées aux niveaux mis en jeu dans les transitions observées ont été déterminées à partir des nombres d'onde expérimentaux [5].

Cependant, de nombreuses raies, observées essentiellement dans les spectres de plasmas CO_2-N_2, restaient à identifier parce que mal résolues. Cette nécessité d'identifier sans ambiguïté toutes les transitions participant à l'émission nous a conduit à faire appel à des moyens spectroscopiques plus puissants, en l'occurrence le spectromètre par Transformée de Fourier du Laboratoire. Les très bonnes performances de cet appareil (pouvoir séparateur $5,4.10^{-3}$ cm^{-1} pour les spectres enregistrés), permettaient d'espérer mener à bien l'analyse complète, tant en fréquences qu'en intensités, du spectre de luminescence de la molécule de

CO_2. La figure 1 illustre bien à cet effet le genre de difficultés rencontrées lors de l'identification des bandes rovibrationnelles sur les spectres obtenus avec le SISAM.

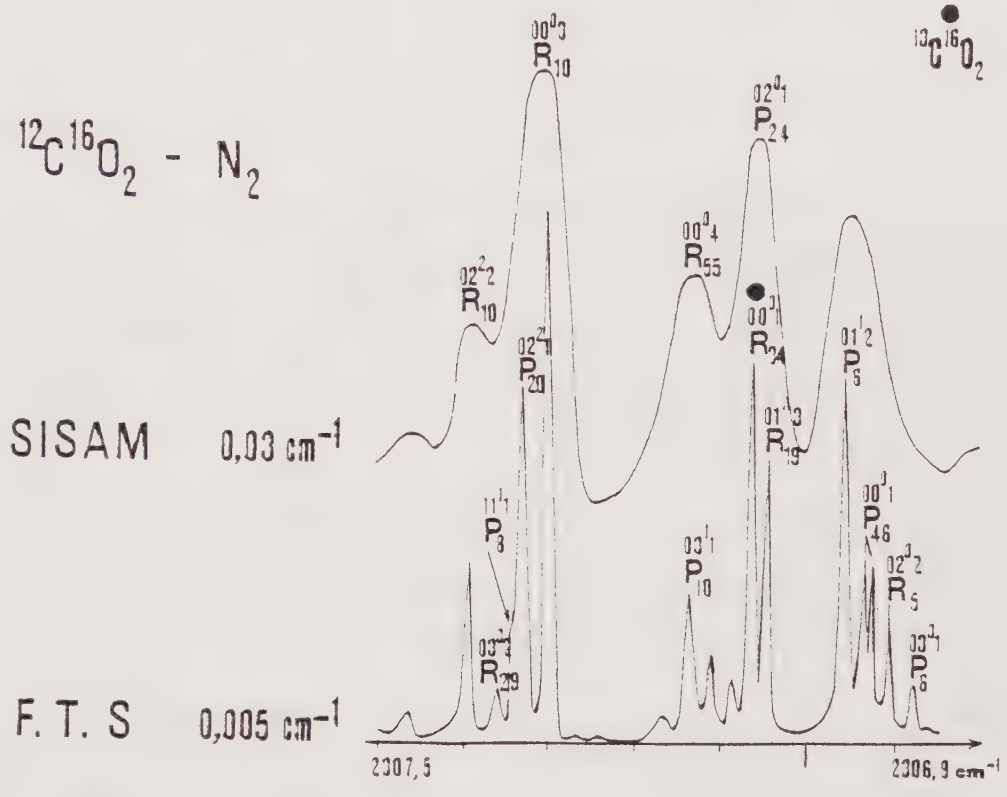


Figure 1

Les spectres enregistrés à l'aide de ce spectromètre contenaient également des raies rovibrationnelles appartenant aux espèces $^{13}C^{16}O_2$, $^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$. Compte tenu de l'intérêt spectroscopique évident de tels spectres de fluorescence, nos projets d'étude, limités au départ à $^{12}C^{16}O_2$, ont été étendus à un programme plus vaste concernant les espèces isotopiques $^{12}C^{18}O_2$, $^{13}C^{16}O_2$, $^{13}C^{18}O_2$, $^{12}C^{16}O^{18}O$ et $^{13}C^{16}O^{18}O$.

Sur les spectres, en dehors de CO_2, nous avons identifié les raies de vibration-rotation des quatre espèces isotopiques de CO correspondant à des transitions $\Delta v = 1$ entre niveaux vibrationnels élevés ($v \leq 19$). Dans la décharge, sont également présents des corps comme N_2O ou NO vibrationnellement excités.

L'étude spectroscopique a été limitée, dans le présent travail, aux quatre espèces isotopiques symétriques de CO_2.

En entreprenant cette étude, notre but a été double : d'une part, déterminer les constantes spectroscopiques de tous les niveaux vibrationnels observés pour chacune des espèces étudiées, d'autre part, élaborer un modèle global susceptible de rendre compte de l'ensemble des nombres d'onde attachés à des transitions entre niveaux non impliqués dans des résonance de Fermi.

Ce double objectif a été atteint pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$. Pour les autres espèces, le modèle n'a pu être mis au point que pour les transitions $\Sigma \rightarrow \Sigma$ à cause de la non observation de transitions vibrationnelles de type $\phi \rightarrow \phi$.

Cette étude spectroscopique, entre autres de $^{12}C^{16}O_2$, ayant été menée à bien, nous avons pu commencer l'étude en intensité des spectres, pour cette espèce isotopique. Les mesures d'intensité des raies de vibration-rotation permettent de déterminer avec précision le produit des populations des niveaux vibrationnellement excités par les probabilités de transition. Celles-ci étant expérimentalement inconnues, sauf pour la transition fondamentale, les populations que nous présentons sont calculées en faisant l'approximation dite "d'ordre zéro" pour représenter les moments de transition.

Nous avons dégagé les lois de variation des populations en fonction des nombres quantiques, ceci pour trois types de plasmas CO_2-N_2, CO_2-He, CO_2-N_2-He et comparé ces résultats à ceux obtenus en utilisant le modèle dit de Bradley Moore [6].

Le présent travail est divisé en trois parties :

- La première partie comprend la description de la cuve d'émission, sensiblement identique dans les deux types de techniques expérimentales utilisées, ainsi qu'un bref rappel de ces deux techniques.

- La deuxième partie est entièrement consacrée à la spectroscopie des isotopes symétriques de CO_2.

Après quelques rappels théoriques concernant la vibration-rotation des molécules, qui font l'objet du premier chapitre, le chapitre II présentera l'ensemble des résultats. Après l'exposé de la méthode de traitement des données, les constantes spectroscopiques seront présentées pour toutes les transitions vibrationnelles observées. Nous décrirons ensuite le modèle mis au point pour représenter l'ensemble des nombres d'onde des transitions vibrationnelles entre niveaux non impliqués dans des résonances de Fermi. Les paramètres moléculaires ainsi déterminés seront donnés et une courte discussion quant à leur validité, mettra un point final à cette deuxième partie.

- Enfin, dans la troisième partie, après un bref rappel de la méthode de calcul des populations à partir des mesures d'intensité des raies d'émission et, en particulier, compte tenu du phénomène d'autoabsorption, nous présenterons les résultats obtenus pour les dites populations en complément de ceux résultant des mesures de gain.

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

SCHEMA de PRINCIPE du REACTEUR

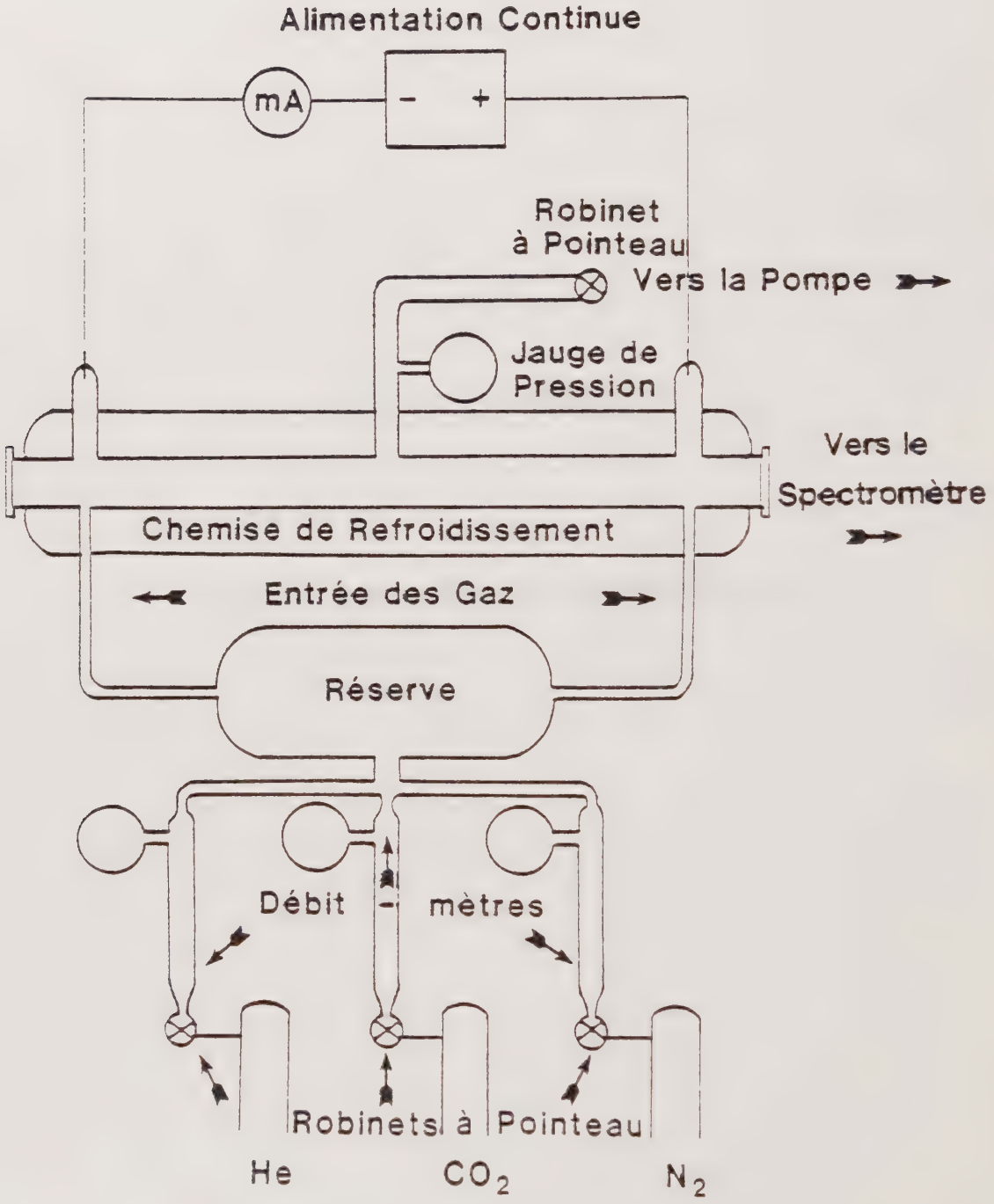


Figure 2

Le but de ce travail est l'étude d'un milieu vibrationnellement excité produit dans une cuve. Nous décrirons donc, en premier lieu, le type de réacteur utilisé avant de voir plus en détails les deux méthodes d'investigation choisies, et en insistant sur les impératifs expérimentaux que leur emploi entraîne.

A. LA CUVE D'EMISSION

La cuve que nous avons utilisée (figure 2) est constituée par un tube à décharge de 1 m de long (longueur utile entre les électrodes: 90 cm) et de diamètre intérieur 28 mm.

Une chemise à circulation d'eau assure le refroidissement des gaz dans la décharge. Ceux-ci sont introduits dans la cuve à chaque extrémité et évacués au centre en permanence par un ajutage rélié à une pompe à vide. La pression partielle de chacun des constituants est contrôlée par des robinets de fuite ainsi que le débit de la pompe. La pression des gaz est mesurée à l'aide d'une jauge graduée au 1/10 ème de Torr de 0 à 20 Torrs. Cette jauge, pour éviter les pertes de charge, est branchée à la plus courte distance du tube compatible avec sa forme, juste à la sortie des gaz. Le débit de ces gaz est mesuré au moyen de gyromètres gradués, placés après les robinets de fuite. Une deuxième jauge graduée permet de contrôler, à ce niveau, la pression des gaz.

L'excitation du milieu est réalisée par application, entre les électrodes, d'une tension continue de l'ordre de 10 kV provenant d'un redresseur classique à pont de diodes. Le redresseur, constitué par une capacité de 2 uF et de

quatre diodes, est alimenté par un transformateur dont le primaire reçoit, par l'intermédiaire d'un autotransformateur, une tension variable de 0 à 320 V ; ce dispositif garantit l'obtention d'un courant variable de 0 à 70 mA. Un milliampèremètre, situé sur le circuit alimentant les électrodes, permet de mesurer et d'ajuster cette intensité.

Afin de préciser les conditions expérimentales, plusieurs séries de mesures complémentaires ont été effectuées concernant la température thermodynamique, les débits gazeux dans le tube, la différence de potentiel entre les électrodes et la dissociation de CO_2 dans les mélanges utilisés.

1. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple en différents points du tube à décharge pour différents mélanges gazeux et différents courants d'excitation. On peut constater sur la figure 3 qu'en présence d'hélium les températures sont plus basses qu'en présence de la même quantité d'azote et de plus, qu'elles diminuent lorsque la pression d'hélium augmente. On observe le phénomène inverse lorsque la pression d'azote augmente. Le gradient de température le long de l'axe du tube reste faible ($\leq$ 5°C) sauf dans la région des électrodes (figure 4). La variation radiale reste également faible dans la zone centrale du tube.

2. Les débits de CO_2 ont été mesurés au moyen d'un gyromètre pour les différents mélanges étudiés. La connaissance de ces débits nous a permis, d'une part, de déterminer les pressions partielles des gaz dans les divers mélanges étudiés, d'autre part, d'obtenir un ordre de grandeur du temps de séjour des molécules dans le tube. Ce temps joue en effet un rôle essentiel dans le phénomène de dissociation de CO_2.
Pour les mesures d'amplification, les débits gazeux varient de 4 à 5 litres/s ce qui correspond à un temps de séjour

VARIATION DE TEMPERATURE EN FONCTION DE LA PRESSION TOTALE

(au Centre du Réacteur)

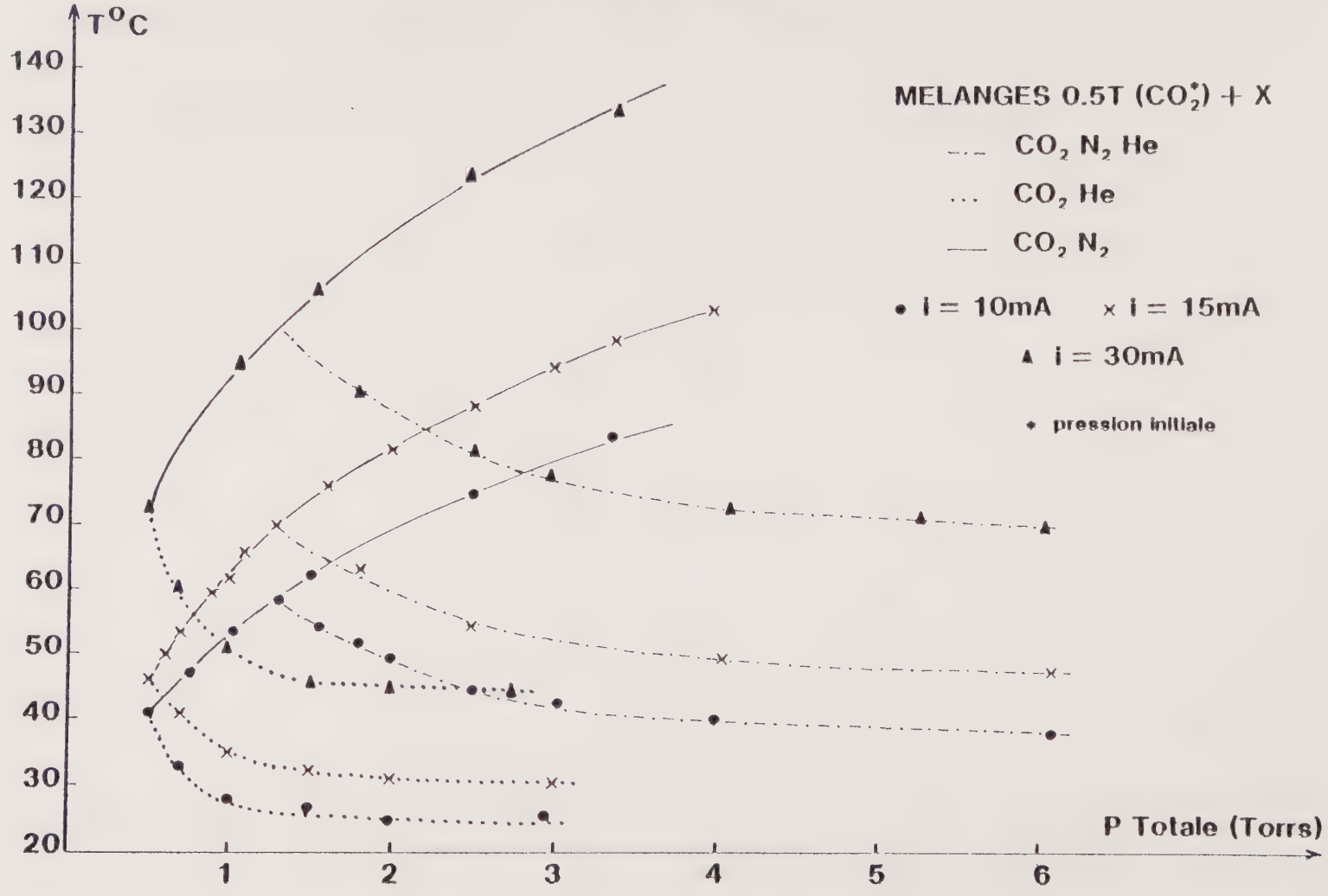


Figure 3

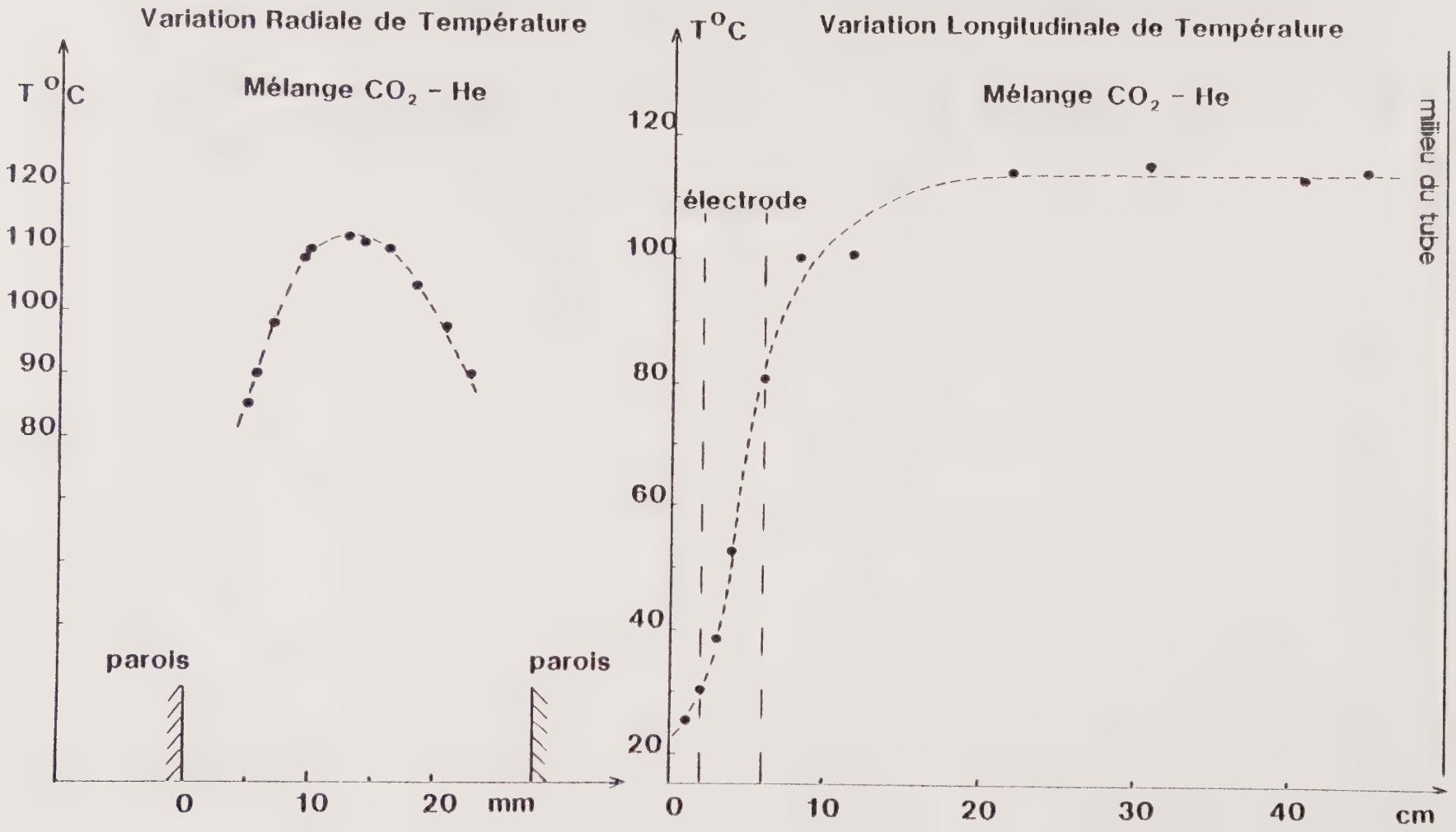

Variation Radiale de Température
Mélange CO_2 - He
T °C
120
110
100
90
80
parois
parois
0
10
20
mm
Variation Longitudinale de Température
Mélange CO_2 - He
T °C
120
100
80
60
40
20
électrode
milieu du tube
0
10
20
30
40
cm

Figure 4

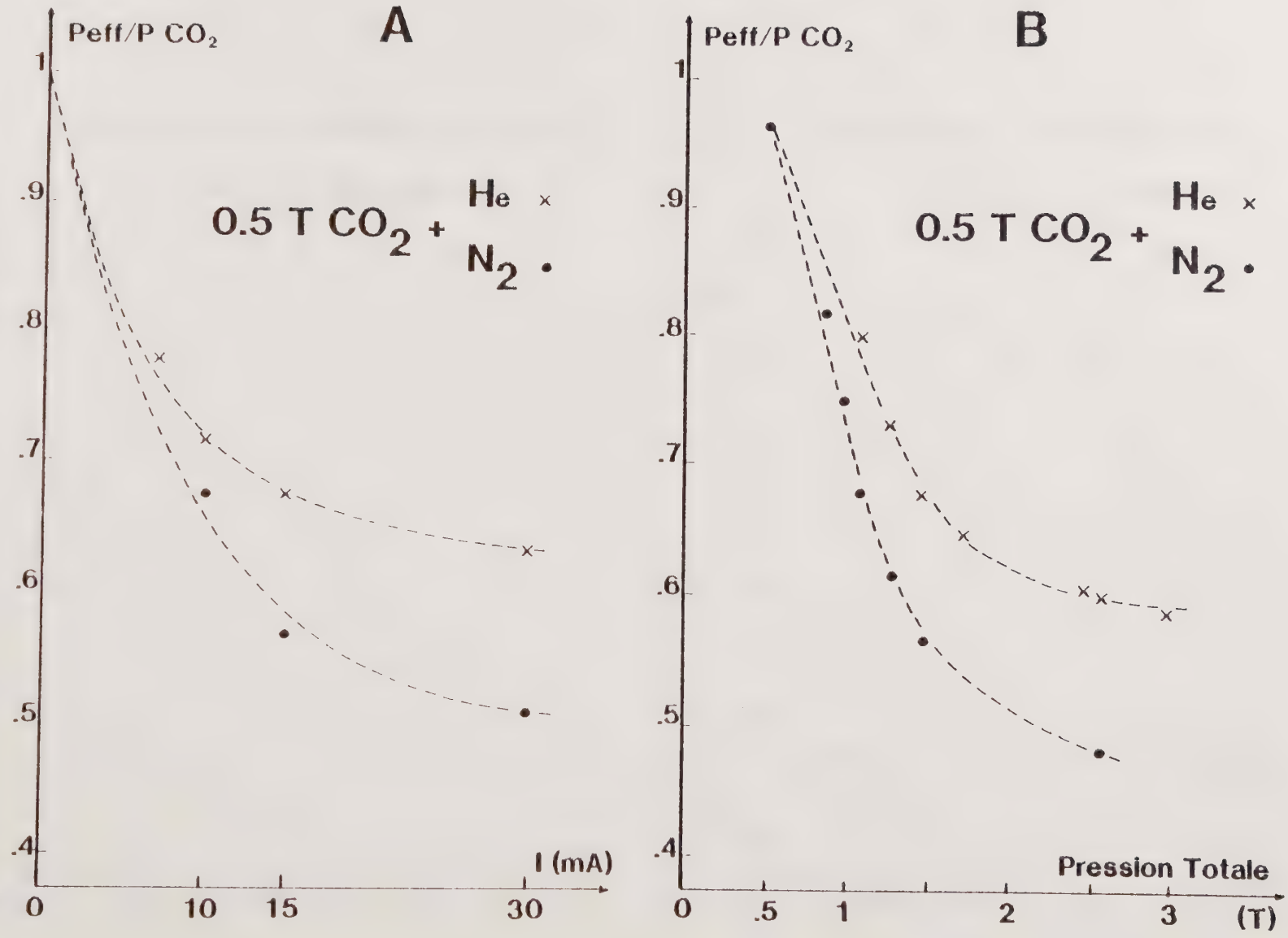

A
Peff/P CO2
1
.9
.8
.7
.6
.5
.4
0.5 T CO2 +
He ×
N2 •
I (mA)
0
10
15
30
B
Peff/P CO2
1
.9
.8
.7
.6
.5
.4
0.5 T CO2 +
He ×
N2 •
Pression Totale
0
.5
1
2
3
(T)

Figure 5

des gaz dans la cuve de l'ordre de 50 à 100 msec.
Pour les mesures de fluorescence, nous avons utilisé des débits plus faibles inférieurs à 2 litres/s. Compte tenu des pressions choisies pour optimiser l'émission, le temps de séjour des gaz dans la cuve est resté compris entre 50 et 200 msec.

3. Nous avons mesuré la tension entre les électrodes d'où il est possible de déduire, pour chaque mélange, l'ordre de grandeur du rapport E/N où E est le champ électrique et N le nombre total de molécules par unité de volume : dans les conditions expérimentales, E/N est voisin de 10^{-16} V.cm^2. Ce dernier paramètre joue un rôle très important dans l'étude des processus d'excitation et de désexcitation des molécules par les électrons (Nighan, [7]).

4. Nous avons mesuré le taux de décomposition de CO_2 dans le mélange, soit par une mesure directe d'intensité d'absorption sur les raies de la bande fondamentale de CO, soit par une mesure de pression de CO_2 restant dans le mélange soumis à la décharge, (soit P_{eff} cette pression) par une méthode de chromatographie en phase gazeuse. La figure 5A représente la variation du rapport $P^{eff}_{CO_2}/P_{CO_2}$ en fonction de l'intensité du courant pour deux types de mélanges CO_2-N_2 et CO_2-He. La figure 5B donne les variations de ce même coefficient mais en fonction de la pression totale des gaz pour deux types de mélanges.
On peut constater que, quelle que soit l'intensité du courant, la dissociation est plus importante dans les mélanges contenant de l'azote. D'autre part, elle augmente avec la pression de gaz ajouté, tendant vers un palier en fonction de la pression de l'hélium.
Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs, notamment Gasilevitch et coll. [8] et Smith [9].

B. DESCRIPTION DES DEUX METHODES D'INVESTIGATION CHOISIES

1. SPECTROSCOPIE AVEC SOURCE LASER

Ce type de spectroscopie, d'abord employé pour effectuer des mesures d'intensité en absorption, a très vite été utilisé pour l'étude des milieux excités. En particulier, cette technique expérimentale a permis de mesurer avec précision l'influence des gaz étrangers, tels que l'azote et l'hélium, sur le gain des lasers à CO_2 [10][11][12].

Dans ce type de spectroscopie, on observe les modifications apportées au rayonnement d'un laser continu (employé comme sonde), après traversée du milieu excité à étudier. Le laser doit donc posséder des qualités particulières :

- être monochromatique,
- être stable en puissance et en fréquence,
- avoir une puissance très faible afin de ne pas perturber le milieu gazeux étudié (notion de laser sonde),
- émettre un rayonnement dont les différentes fréquences possibles coïncident exactement avec celles des raies de vibro-rotation du milieu étudié, ce qui limite la souplesse de la méthode.

Nous avons utilisé comme source de rayonnement un laser à CO_2 monochromatique, monomode et stabilisé en puissance, selon un procédé décrit par ailleurs [13], à mieux de 2 % pour chacune des raies de vibration-rotation des transitions lasers à 10.4 µm et 9.6 µm. Le dispositif de stabilisation est tel que, pour chaque raie de vibro-rotation, la fréquence de la raie laser émise coïncide avec le centre de la courbe de gain. Le déplacement des raies dans CO_2 par effet de pression reste

inférieur, dans les conditions lasers (p < 11 T), à $2.10^{-4} cm^{-1}$ [14], soit au 1/5 ème de la demi-largeur Doppler. Cet effet de déplacement peut se traduire par une variation au plus égale à 2 % du gain au sommet de la raie. On peut donc considérer que le sommet de la courbe de gain dans le milieu excité coïncide, pour chaque raie de vibration-rotation, avec la fréquence du rayonnement incident.

Après traversée de la cuve, le rayonnement est ensuite reçu sur la fente d'entrée d'un spectromètre Perkin Elmer à réseau de faible résolution. L'élongation mesurée alors sur un enregistreur est proportionnelle à l'intensité I_t du rayonnement issu du tube à décharge (figure 6).

On voit donc que les seules conditions contraignantes à remplir, le sont par le laser sonde, toute liberté nous étant donnée de faire varier les conditions expérimentales, afin de multiplier les mesures et d'en dégager des lois de variation en fonction des différents paramètres. Nous avons ainsi étudié systématiquement, pour de nombreuses raies de vibration-rotation appartenant aux transitions lasers centrées respectivement à 960,959 cm^{-1} et 1063,735 cm^{-1}, le gain des mélanges CO_2-N_2, CO_2-He, CO_2-N_2-He correspondant à différentes pressions partielles des gaz et plusieurs intensités du courant d'excitation [15]. Le tableau I donne les différents types de mélanges étudiés et la figure 6 illustre la technique expérimentale utilisée. La cuve étant vide, on mesure l'élongation I_0 correspondant à l'intensité du laser sonde, puis le gaz pur, CO_2, est introduit sous une certaine pression et l'intensité du courant de décharge réglée à une valeur donnée, par exemple I = 10 mA. L'élongation I_t correspondante est alors enregistrée. Puis on introduit des pressions croissantes de gaz tel l'azote ou l'hélium en veillant à tenir constante l'intensité du courant de décharge ; chacune des élongations correspondant à un mélange différent est

Mesure du Gain
en Fonction de la Pression Totale

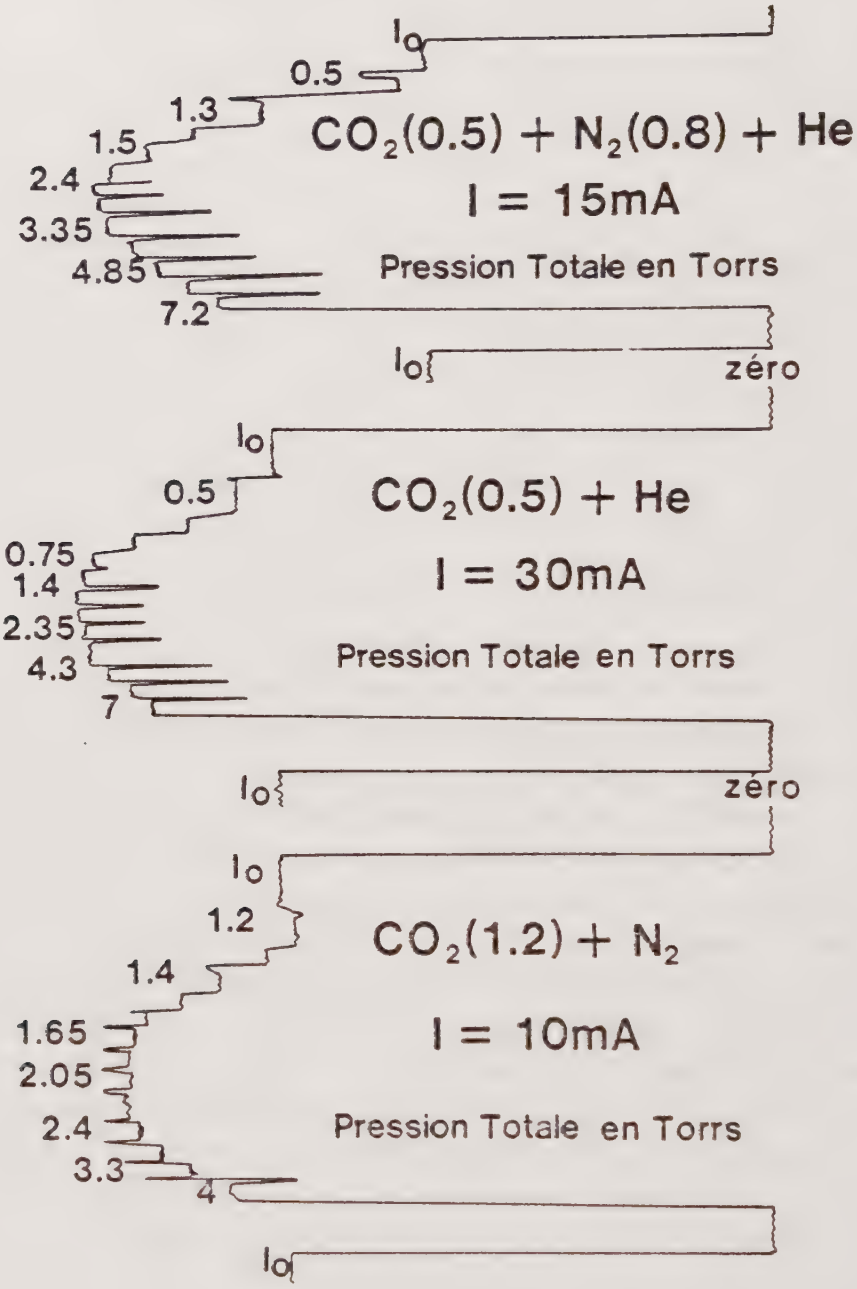


Figure 6

$^{12}C^{16}O_2$: Spectroscopie par Laser

Mélanges réalisés pour 3 intensités du courant de décharge I = 10, 15, 30 mA

{ CO_2+N_2 ; CO_2+He ; CO_2+N_2+He }

p CO_2 Torrs	p N_2 Torrs	p He Torrs
0.5	Variable de 0 à 3T par pas d'environ 0.2T	Variable de: 0 à 3T
0.8		0 à 4T
1.2		0 à 6T
1.8		0 à 8T par pas d'environ 0.2T
0.5	0.8	Variable de: 0 à 10T par pas d'environ 0.2T
0.8		
1.2		
1.8		

Tableau 1

enregistrée. Enfin la cuve est vidée et de nouveau, l'élongation I_0, correspondant à l'intensité du laser sonde, enregistrée. De même, avant et après chaque série de mesures, est enregistrée l'élongation correspondant à une intensité nulle du laser sonde dans les conditions de travail.

2. SPECTROSCOPIE D'EMISSION

Dans le cas de la spectroscopie avec source laser, on observait les modifications subies par le rayonnement d'un laser sonde, servant de source, après passage dans le milieu étudié. Dans le cas de la spectroscopie d'émission, c'est le milieu lui-même qui sert de source. Le rayonnement de cette source est analysé à l'aide d'un spectromètre à haute résolution, le spectromètre par Transformée de Fourier du Laboratoire. Cet appareil a été abondamment décrit [16][17][18] et nous ne donnerons ici que les détails concernant particulièrement cette étude.

Neuf spectres d'émissions ont été enregistrés dans le domaine spectral 1700-2500 cm^{-1} avec une résolution de $5,4.10^{-3}$ cm^{-1}, de l'ordre de la largeur Doppler.

Pour assurer la qualité des mesures, (pointés des raies, mesures d'intensité), il était nécessaire d'avoir, en même temps que la résolution maximum du spectromètre, le meilleur rapport signal sur bruit, l'ensemble de ces conditions définissant le temps d'enregistrement (environ 12 h pour une résolution de 0,005 cm^{-1}). La stabilité de l'émission pendant un temps aussi long, nous a posé un problème assez délicat, surtout en ce qui concerne les mélanges isotopiques. Notre expérience concernant les lasers ainsi que les travaux réalisés antérieurement, nous avaient conduits à composer des mélanges contenant du gaz carbonique et de l'azote d'une part, du gaz carbonique

et de l'hélium d'autre part, enfin, des mélanges contenant du gaz carbonique, de l'azote et de l'hélium, les gaz étant excités sous un courant de décharge variant de 20 à 70 mA suivant les cas. Nous avions également constaté que l'émission était plus intense si les gaz circulaient rapidement à l'intérieur du réacteur (débit gazeux de 1 à 2 l/s). Il ne pouvait être question d'utiliser une telle méthode pour l'étude des espèces isotopiques. Après avoir tenté de travailler "en statique", (l'émission était faible et décroissait avec le temps) nous avons résolu de faire circuler les gaz à faible vitesse, (débit gazeux = 0,030 à 0,130 l/s) ce qui assurait la stabilité d'émission requise.

Lors des essais préliminaires, nous avons pu mettre en évidence le rôle important joué par l'oxygène quant à la stabilité et l'intensité de l'émission de CO_2 ; non seulement son adjonction dans les mélanges renforce l'intensité d'un facteur 2 ou 3, en limitant le processus de décomposition, mais sa présence facilite la formation, dans la décharge, de corps comme $^{13}C^{18}O_2$, $^{13}C^{16}O^{18}O$, $^{12}C^{16}O^{18}O$ (figure 7).

Nous avons donc utilisé cette observation pour composer, à partir d'un nombre limité d'espèces isotopiques de CO_2 et O_2, des mélanges favorisant l'apparition dans la décharge de telle ou telle autre espèce : CO_2 ou CO. C'est ainsi que nous avons pu obtenir le spectre de la molécule $^{13}C^{18}O_2$ dans un état très excité (figure 8). D'autres espèces moléculaires, comme N_2O, sont également produites dans la décharge ainsi que l'atteste la figure 9.

Le tableau 2 montre quels sont les mélanges sur lesquels nous avons arrêté notre choix. Ils sont au nombre de neuf et on peut les diviser en deux catégories :

- la première catégorie est constituée par ceux qui concernent spécifiquement la molécule $^{12}C^{16}O_2$. L'ensemble des gaz

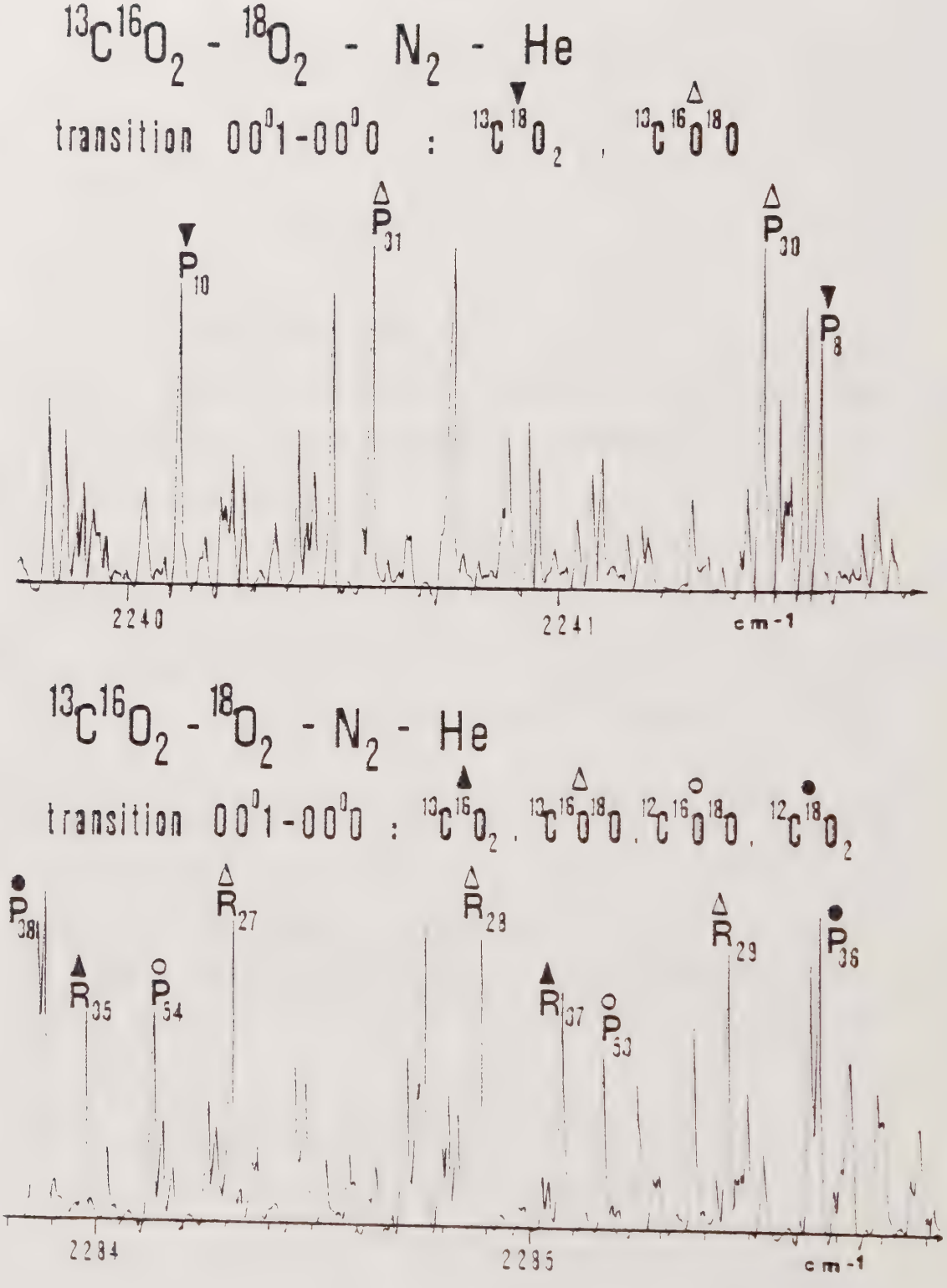

$^{13}C^{16}O_2$ - $^{18}O_2$ - N_2 - He
transition 00^01-00^00 : $^{13}C^{18}O_2$, $^{13}C^{16}O^{18}O$
P10
P31
P30
P8
2240
2241
cm-1
$^{13}C^{16}O_2$ - $^{18}O_2$ - N_2 - He
transition 00^01-00^00 : $^{13}C^{16}O_2$. $^{13}C^{16}O^{18}O$. $^{12}C^{16}O^{18}O$. $^{12}C^{18}O_2$
P38
R35
P34
R27
R28
R37
P33
R29
P36
2284
2285
cm-1

Figure 7

$^{13}C^{16}O_2 - {}^{18}O_2 - N_2 - He$ $^{13}C^{18}O_2$

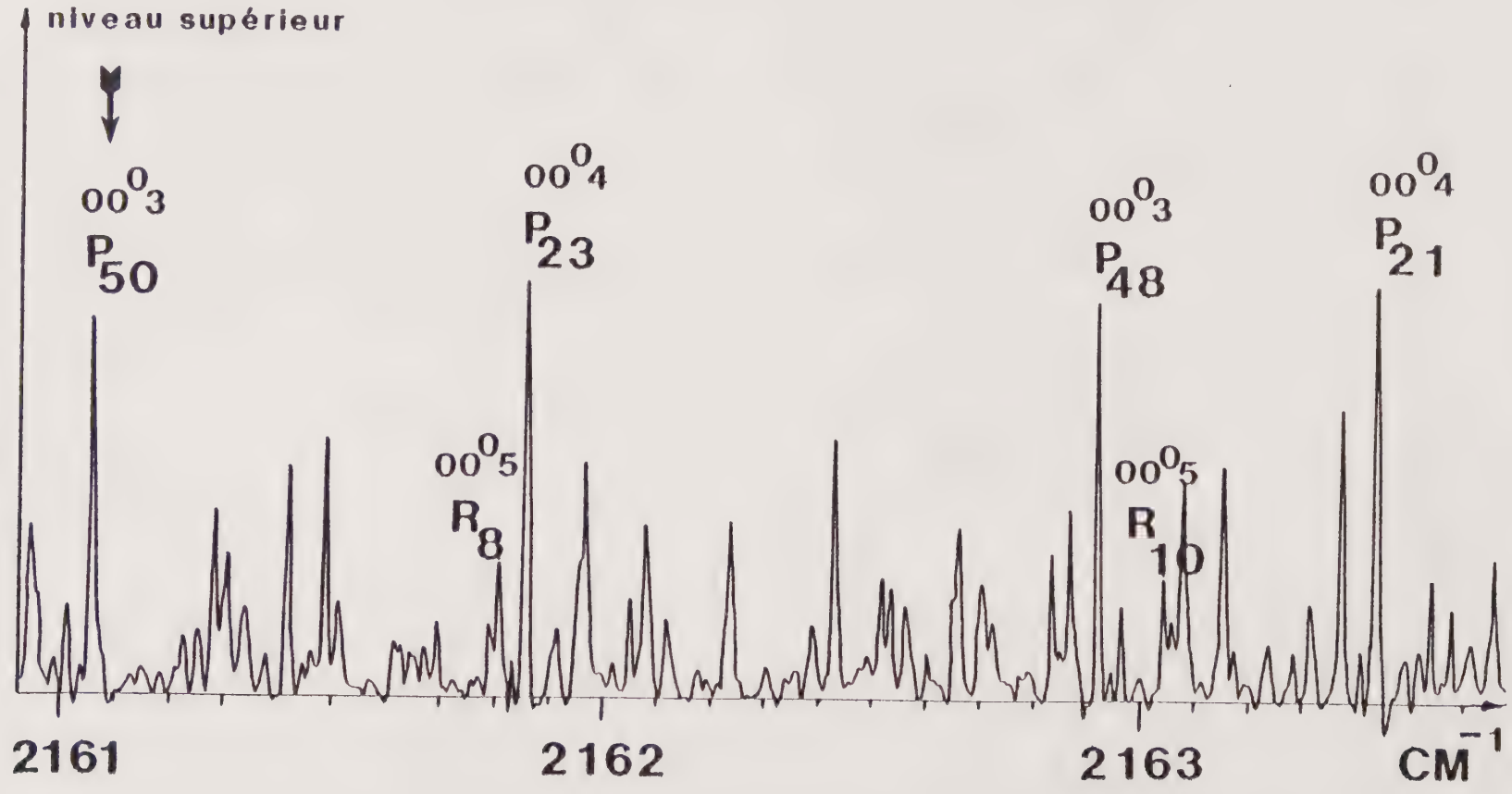


Figure 8

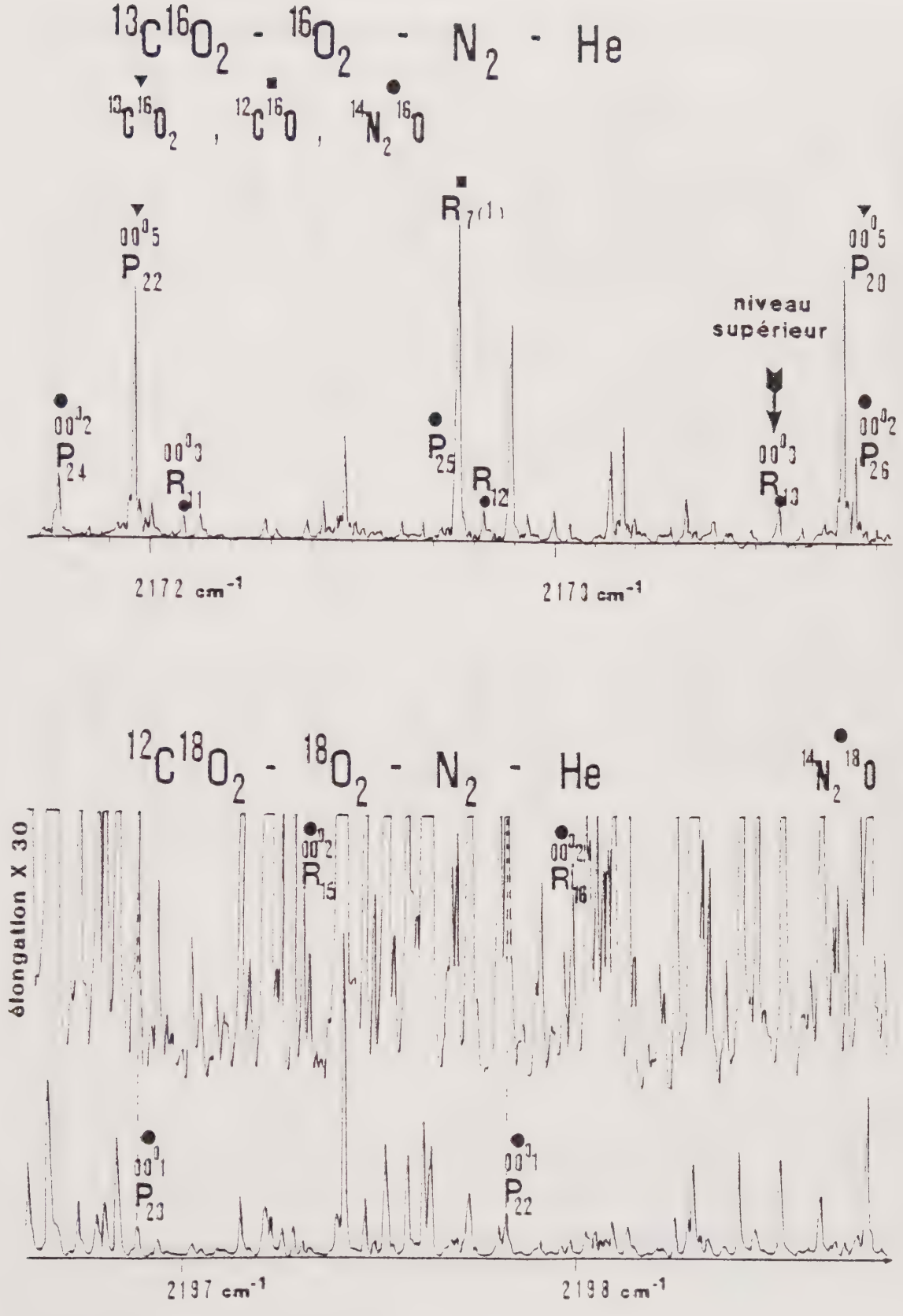

$^{13}C^{16}O_2$ - $^{16}O_2$ - N_2 - He
$^{13}C^{16}O_2$, $^{12}C^{16}O$, $^{14}N_2{}^{16}O$
00^05 P_{22}
$R_{7(1)}$
00^05 P_{20}
niveau supérieur
00^02 P_{24}
00^03 R_{11}
P_{25}
R_{12}
00^03 R_{13}
00^02 P_{26}
2172 cm^{-1}
2173 cm^{-1}
$^{12}C^{18}O_2$ - $^{18}O_2$ - N_2 - He
$^{14}N_2{}^{18}O$
élongation X 30
00^02 R_{15}
00^01 P_{23}
00^01 P_{22}
2197 cm^{-1}
2198 cm^{-1}

Figure 9

Tableau 2

Experimental mixtures	Speed 1/s	Observed species	
$^{12}C^{16}O_2$ + N_2		$^{12}C^{16}O_2$ $v_3 \leq 12$	$^{12}C^{16}O$
$^{12}C^{16}O_2$ + N_2	2	$^{12}C^{16}O_2$ $v_2 \leq 3$ high j values	$^{12}C^{16}O$
$^{12}C^{16}O_2$ + He		$^{12}C^{16}O_2$	$^{12}C^{16}O$ high v values
$^{13}C^{16}O_2$ + $^{16}O_2$ N_2 He	0,03	$^{13}C^{16}O_2$	$^{13}C^{16}O$
$^{13}C^{16}O_2$ + $^{18}O_2$ $^{16}O_2$ N_2 He	0,03	$^{13}C^{16}O_2$, $^{13}C^{16}O^{18}O$, $^{13}C^{18}O_2$	$^{13}C^{16}O$, $^{13}C^{18}O$
$^{13}C^{16}O_2$ + He	0,13	$^{13}C^{16}O_2$	$^{13}C^{16}O$
$^{12}C^{18}O_2$ + $^{18}O_2$ $^{16}O_2$ N_2 He	0,03	$^{12}C^{18}O_2$, $^{12}C^{16}O^{18}O$, $^{12}C^{16}O_2$	$^{12}C^{18}O$, $^{12}C^{16}O$
$^{12}C^{18}O_2$ + He	0,13	$^{12}C^{18}O_2$	$^{12}C^{18}O$
$^{13}C^{16}O_2$ $^{12}C^{18}O_2$ He	0,13	$^{13}C^{16}O_2$, $^{12}C^{18}O_2$, $^{13}C^{18}O_2$, $^{12}C^{16}O_2$, $^{12}C^{16}O^{18}O$, $^{13}C^{16}O^{18}O$	$^{13}C^{16}O$, $^{12}C^{18}O$, $^{13}C^{18}O$, $^{12}C^{16}O$

s'écoule "vite", les mélanges ne contiennent pas d'oxygène. Trois types de mélanges ont été étudiés : CO_2-N_2, CO_2-He et CO_2-N_2-He, chacun apportant des renseignements différents ce qu'illustre très bien la figure 10. Nous avons constaté en particulier, confirmant ainsi les résultats antérieurs, que les mélanges CO_2-N_2 nous permettaient d'atteindre des niveaux de type $ov_2^{\ell}v_3$ avec une valeur de v_2 élevée ($v_2 \leq 3$) (figure 11), en augmentant le nombre de raies de J grand ($J_{max} = 92$) dans les transitions de vibration-rotation observées.
Les mélanges CO_2-He se révélaient être très intéressants pour l'étude de CO vibrationnellement très excité ($v \leq 19$ mais domaine limité par la sensibilité du détecteur).
Quant aux mélanges CO_2-N_2-He, ils favorisaient l'obtention de transitions mettant en jeu des niveaux v_3 très élevés $v_3 \leq 12$ (figure 12).

- La seconde catégorie concerne les mélanges avec les variétés isotopiques ; les gaz s'écoulent à vitesse réduite et certains contiennent de l'oxygène. On peut d'ailleurs noter que pour tous les mélanges CO_2-He, sans oxygène, nous avons dû augmenter le débit des gaz pour conserver la stabilité de l'émission.
Pour chacun des mélanges étudiés, les espèces prédominantes ou formées principalement dans la décharge sont écrites en gros caractères sur le tableau 2.

Pour nous résumer, on peut dire que les spectres obtenus contiennent un nombre très important d'informations tant au point de vue spectroscopique qu'au point de vue intensité des raies d'émission sur six espèces isotopiques de CO_2, quatre espèces isotopiques de CO, sans compter les autres corps formés dans la décharge (une étude spectroscopique des espèces isotopiques de la molécule CO fera l'objet de la thèse de 3ème cycle de D. Lefèbvre de Villeneuve [19].)

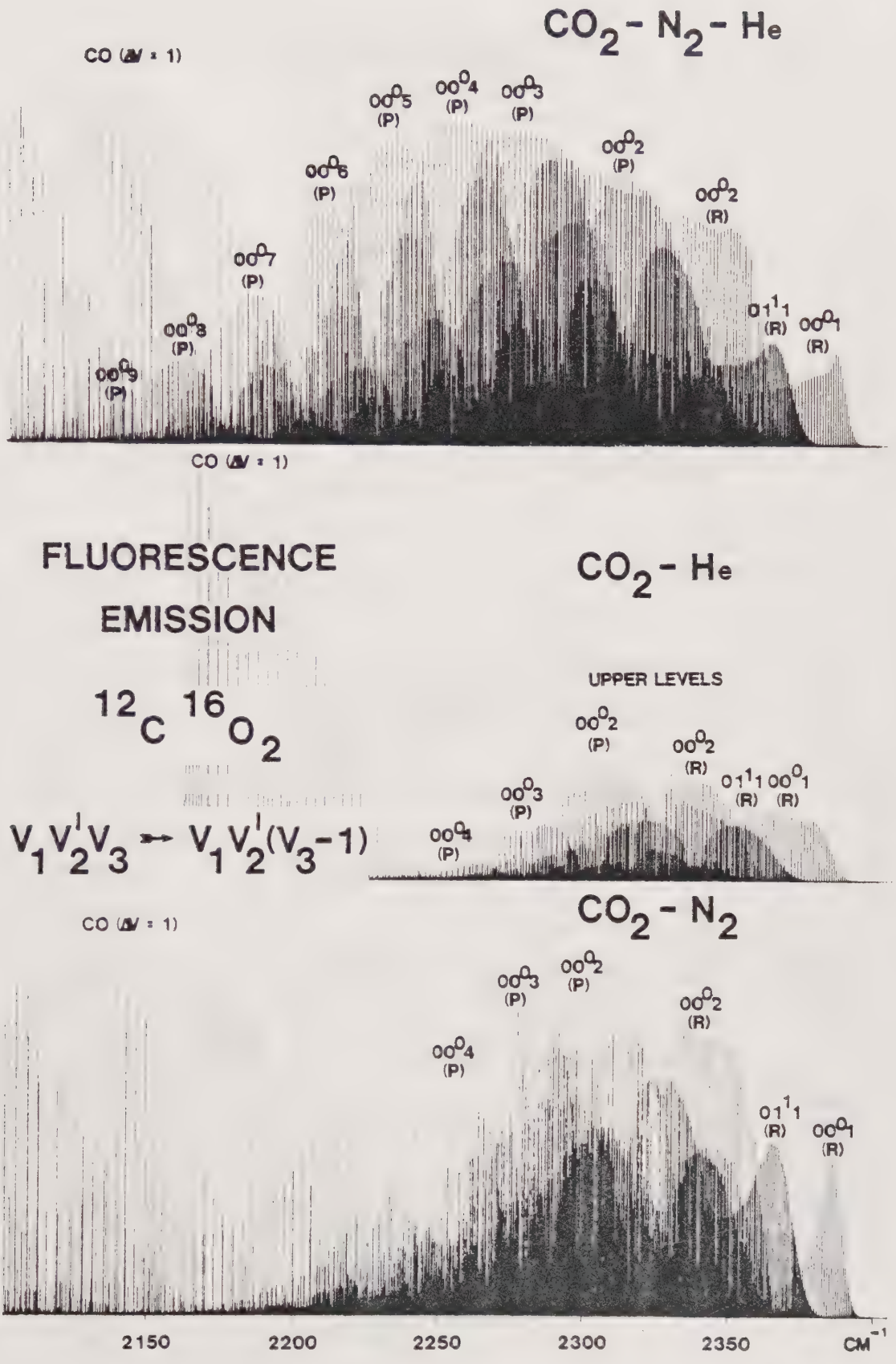

$CO_2 - N_2 - He$
CO (ΔV = 1)
00^0_5 (P)
00^0_4 (P)
00^0_3 (P)
00^0_6 (P)
00^0_2 (P)
00^0_2 (R)
00^0_7 (P)
00^0_8 (P)
01^1_1 (R)
00^0_1 (R)
00^0_9 (P)
CO (ΔV = 1)
FLUORESCENCE
EMISSION
$^{12}C\ ^{16}O_2$
$V_1V_2^lV_3 \rightarrow V_1V_2^l(V_3-1)$
$CO_2 - He$
UPPER LEVELS
00^0_2 (P)
00^0_2 (R)
01^1_1 (R)
00^0_1 (R)
00^0_3 (P)
00^0_4 (P)
CO (ΔV = 1)
$CO_2 - N_2$
00^0_3 (P)
00^0_2 (P)
00^0_2 (R)
00^0_4 (P)
01^1_1 (R)
00^0_1 (R)
2150
2200
2250
2300
2350
CM^{-1}

Figure 10

$^{12}C^{16}O_2$ - N_2
élongation X 30
niveau supérieur
03^34
P_{31}
03^34
P_{30}
P_{44} 00^05
P_{17} 00^08
2211cm^{-1}
2210cm^{-1}

Figure 11

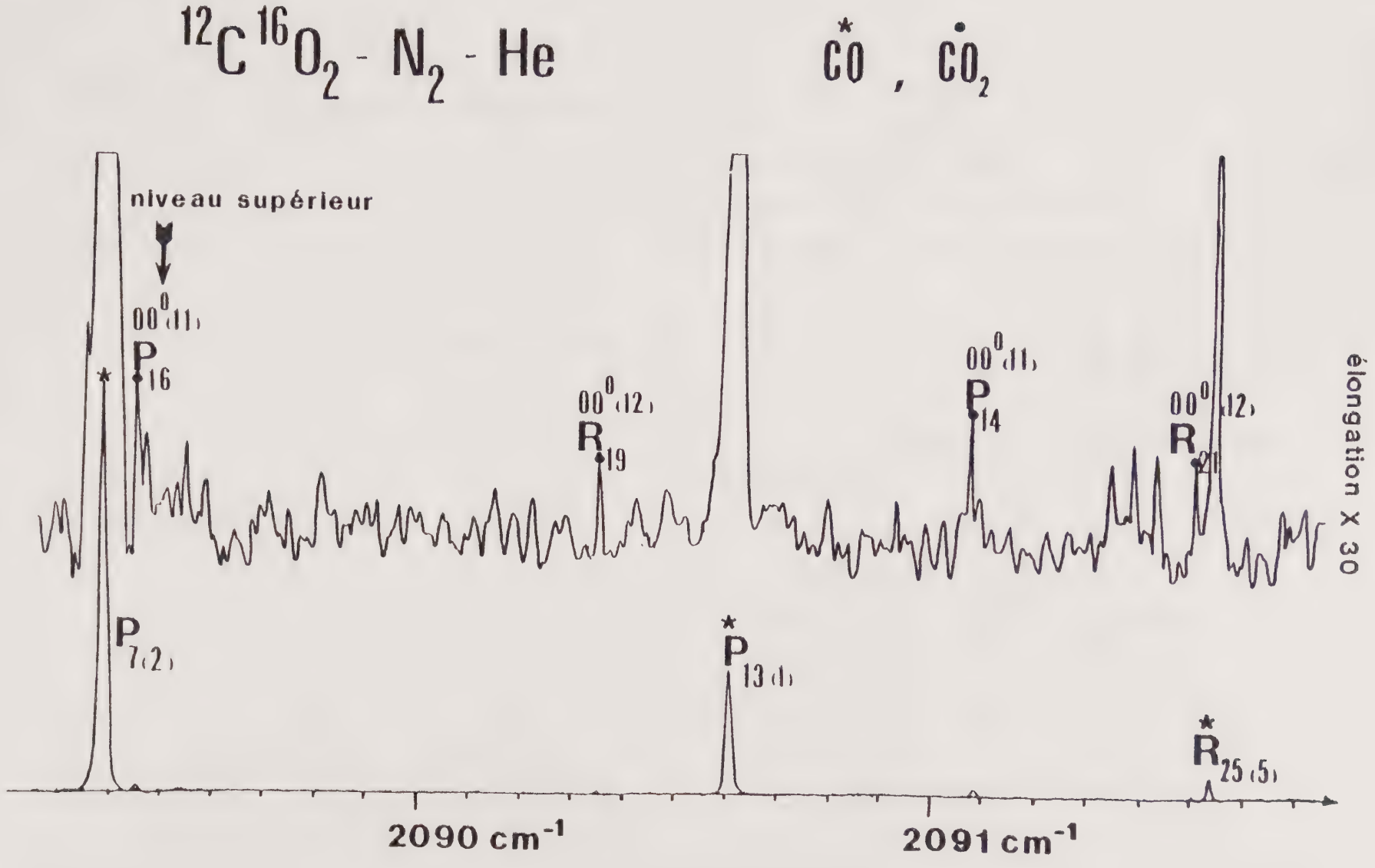

$^{12}C\,^{16}O_2 - N_2 - He$
$\overset{*}{CO}$, $\overset{\bullet}{CO_2}$
niveau supérieur
$00^0(11)$
P_{16}
$P_{7(2)}$
$00^0(12)$
R_{19}
$\overset{*}{P}_{13(1)}$
$00^0(11)$
P_{14}
$00^0(12)$
R_{21}
$\overset{*}{R}_{25(5)}$
élongation X 30
2090 cm^{-1}
2091 cm^{-1}

Figure 12

Tableau 3

TECHNIQUES UTILISEES	Nombre de Niveaux ou Sous-niveaux Vibrationnels observés	TYPES DE RESULTATS OBTENUS
Spectroscopie par Laser	3 ≃ 50 [Raies rovibrationnelles]	Lois de Variation : - des populations des niveaux vibrationnels - des températures : Translation Rotation Vibration en fonction de : - l'intensité du courant de décharge I = 10, 15, 30 mA - des pressions de gaz ajoutés à CO_2 N_2 (p 0 → 2 T), He (p 0 → 8 T)
Spectroscopie à Haute Résolution (Fluorescence)	77 ≃ 3000 [Raies rovibrationnelles]	Pour 3 Mélanges : CO_2+N_2, CO_2+He, CO_2+N_2+He - populations des niveaux vibrationnels - températures : Translation Rotation Vibration

En conclusion de ce chapitre "expérimental", il peut être intéressant de comparer, en ce qui concerne les intensités, le type d'informations recueillies par l'une ou l'autre technique expérimentale employée (tableau 3).

On peut constater que la spectroscopie par laser sera seule utile pour obtenir des lois de variation en fonction des paramètres expérimentaux, ceci pour trois niveaux vibrationnels.
La spectroscopie de fluorescence apportera au contraire toutes les informations voulues sur un grand nombre de niveaux vibrationnels mais pour des conditions expérimentales données.

Si l'on peut généraliser les lois de variation des intensités en fonction des paramètres expérimentaux obtenus seulement pour trois niveaux, il apparaît évident que ces deux techniques sont absolument complémentaires.

Cependant, avant de songer à exploiter les données "intensité" contenues dans les spectres de vibroluminescence, il fallait identifier toutes les transitions rovibrationnelles de toutes les espèces présentes dans la décharge. Ces travaux font l'objet de la deuxième partie de cet exposé.

DEUXIEME PARTIE

SPECTROSCOPIE des

ESPECES ISOTOPIQUES SYMETRIQUES de CO_2

CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES

A. LA MOLECULE DE CO_2 : STRUCTURE

La molécule de gaz carbonique est une molécule linéaire symétrique appartenant au groupe $\mathcal{D}_{\infty h}$. (Tableau 4)

Cette molécule possède 3 modes fondamentaux de vibration ν_1, ν_2 et ν_3.

Tableau 4

CO_2 : MODES FONDAMENTAUX DE VIBRATION

MODE DE VIBRATION	GEOMETRIE	NOMBRES QUANTIQUES	TYPE DE SYMETRIE	d *	NOMBRE D'ONDE
υ_1	O C O	v_1	Σ^+_g	1	$\sigma_1 \sim 1337\ CM^{-1}$
υ_2	O C O	v_2 , ℓ	Πu	2	$\sigma_2 \sim 667\ CM^{-1}$
υ_3	O C O	v_3	Σ^+_u	1	$\sigma_3 \sim 2349\ CM^{-1}$

- * - *d représente le degré de dégénérescence du mode de vibration*

La théorie des vibrations moléculaires permet de montrer que:

1. la vibration υ_1 est du type $\Sigma^+ g$; c'est la vibration de valence totalement symétrique,

2. la vibration ν_2 est du type Π_u ; c'est la vibration de déformation doublement dégénérée,

3. la vibration ν_3 est du type Σ_u^+ ; c'est la vibration de valence antisymétrique par rapport au centre de symétrie de la molécule.

L'état de vibration le plus général de la molécule sera déterminé par 4 nombres quantiques vibrationnels :

$$v_1(v_2, \ell)v_3$$

le nombre ℓ définissant le moment angulaire vibrationnel. ($|\ell|$ peut prendre toutes les valeurs v_2, v_2-2 ... 0 ou 1 suivant que v_2 est pair ou impair).
Les niveaux vibrationnels correspondant aux valeurs de $|\ell| = 0,1,2,3$ seront dénommés respectivement états Σ, Π, Δ, Φ... L'existence de ce moment angulaire de vibration est lié à la dégénérescence de la vibration ν_2. En effet, lorsque les vibrations de valence sont excitées, le déplacement des atomes se fait suivant l'axe nucléaire et le moment d'inertie est constamment nul ; si au contraire, on excite la vibration de déformation ν_2, le déplacement des atomes se fait perpendiculairement à l'axe nucléaire et le long de cet axe, le moment d'inertie est non nul.

Sachant que la molécule, au cours de sa vibration, peut également tourner, un cinquième nombre quantique J sera nécessaire pour tenir compte de la structure fine de rotation des états de vibration. On représentera un état rovibrationnel de la molécule par la notation :

$$v_1 \, v_2^{\ell} \, v_3 \, J \quad \text{avec} \quad J \geq \ell$$

B. CALCUL DE L'ENERGIE DE VIBRATION ROTATION D'UNE MOLECULE

1. EXPOSE DU PROBLEME

Une molécule constituée de N noyaux et d'un certain nombre d'électrons peut être, a priori, considérée comme un système mécanique stable, la stabilité étant assurée par les forces de liaisons entre les atomes. L'étude du mouvement de la molécule implique l'étude du système complet de particules, électrons et noyaux, dont elle est constituée, ce que l'on peut écrire :

$$\left(T_E + T_N + V(x,X) - E\right)\varphi_n(x,X) = 0$$

où T_E représente l'énergie cinétique des électrons, T_N celle des noyaux et $V(x,X)$, l'énergie potentielle totale des électrons et des noyaux, x représentant l'ensemble des coordonnées des électrons, X celle des noyaux, $\varphi_n(x,X)$ étant la fonction d'onde de l'état énergétique considéré.

L'extrême complexité du problème ne permet en général pas de résoudre rigoureusement une telle équation, aussi a-t-on recours le plus souvent à des méthodes d'approximation.

2. METHODES D'APPROXIMATION UTILISEES

La première d'entre elles nous conduit à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Elle est due à Born et Oppenheimer.

a) Séparation adiabatique

Les noyaux et les électrons subissant des forces d'intensités comparables, ces derniers, beaucoup plus légers, ont des mouvements plus rapides, de sorte qu'ils ont effectué un très grand nombre de révolutions autour des noyaux au cours d'un déplacement appréciable de ceux-ci.

Dans ces conditions, on peut considérer que les noyaux évoluent dans le champ de force moyen créé par le nuage électronique et de ce fait, ne pas avoir à expliciter le mouvement des électrons.
Le mouvement des noyaux est alors défini par l'équation d'onde simplifiée :

$$\left(T_N + V_n(X) - E\right)\psi_N(X) = 0 \qquad (I)$$

où T_N représente l'énergie cinétique des noyaux et $V_n(X)$ le potentiel dont dérive le champ de force internucléaire moyen.

Cette approximation sera d'autant plus valable que les noyaux de la molécule seront plus lourds, que les différences d'énergie entre un état électronique donné et tous les autres états considérés seront plus grandes, ce qui est, en particulier, le cas de l'état électronique fondamental de beaucoup de molécules [20].

Dans le présent travail, nous ne considèrerons que l'état électronique fondamental.

b) Développement de la fonction potentielle : propriétés

La fonction $V_n(X)$ doit être invariante [21] :

1. par translation, rotation et réflexion d'ensemble des noyaux,
2. par permutation des particules identiques du système des noyaux,
3. par renversement du temps.

Cette fonction ne dépend que des distances relatives des noyaux des atomes constituant la molécule, c'est-à-dire des déformations internes de la molécule. A la configuration d'équilibre du système, elle présentera donc un minimum correspondant à une distance internucléaire finie, donc à une position particulière des noyaux, position à partir de laquelle ils pourront effectuer de petits mouvements d'oscillation.

Compte tenu de ces propriétés, on pourra donc développer $V_n(X)$ en série, par rapport à ces variations de distances internucléaires, si les amplitudes des mouvements sont faibles par rapport à ces distances ; elles définissent une configuration instantanée quelconque de l'ensemble des noyaux, par rapport à leur configuration d'équilibre.

L'ensemble des noyaux de la molécule possède 3N degrés de liberté. Soient r_1, r_2, r_{3N} les déplacements (x_1, y_1, z_1), $(x_2, y_2, z_2), \ldots, (x_N, y_N, z_N)$ des N atomes, on a :

$$V = V_0 + V_1 + V_2 + \ldots = V_0 + \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial r_k}\right)_0 r_k$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{k,\ell} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_k \partial r_\ell}\right)_0 r_k r_\ell + \frac{1}{6} \sum_{k\ell m} \ldots$$

où les indices 0 indiquent que le développement est fait à partir de la position d'équilibre.

Mais $V_0 = 0$: seules les différences de potentiel ont un sens physique,

$V_1 = 0$ car la fonction présente un minimum pour la position d'équilibre,

$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{k,\ell} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_k \partial r_\ell}\right)_0 r_k r_\ell$ représente alors le potentiel harmonique et les

$V_3 \ldots V_N$ les contributions anharmoniques du potentiel.

c) <u>Séparation des mouvements de vibration et de rotation</u>

Considérons l'énergie cinétique totale T_N qui apparait dans l'équation (I). On peut établir l'expression de cette énergie en utilisant les lois de la mécanique classique. On choisit un système d'axes mobiles, lié à la molécule, de telle sorte que l'origine du trièdre coïncide avec le centre de gravité de la molécule.

On montre alors classiquement que :

1e Condition d'ECKART :
La quantité de mouvement de la molécule par rapport au trièdre mobile est nulle.

2e Condition d'ECKART :
Le moment cinétique de rotation ou moment angulaire est nul lorsque les atomes passent par leur position d'équilibre et uniquement par cette position (ce n'est en particulier pas vérifié lorsque la molécule est déformée).

Ces deux conditions permettent d'écrire l'énergie cinétique totale sous la forme d'une somme de 4 termes :

- un premier T_t qui correspond à la translation globale de la molécule,
- un second T_V qui correspond à l'énergie de vibration interne de la molécule,
- un troisième T_R qui correspond à l'énergie de rotation moléculaire,
- un quatrième enfin T_{int} qui définit l'énergie d'interaction entre la vibration et la rotation (énergie de Coriolis).

Dans ces conditions, l'expression (I) prend la forme suivante :

$$\left(T_t + T_V + T_R + T_{int} + V_n(X) - E\right)\upsilon_N(X) = 0$$

Comme d'une part, seuls seront envisagés les mouvements de vibration-rotation de la molécule et que d'autre part, il n'y a aucune interaction entre les mouvements de translation et de vibrorotation, on pourra, s'il est possible, *dans une première étape*, de négliger l'interaction entre la vibration et la rotation, résoudre séparément les équations :

$$\begin{cases} \left(T_V + V_n(X) - E_V\right)\psi_{VN}(X) = 0 \\ (T_R - E_R)\psi_{RN}(X) = 0 \end{cases}$$

où E_V et E_R représentent respectivement les énergies de vibration et de rotation de la molécule et $\psi_{VN}(X)$, $\psi_{RN}(X)$ les fonctions d'onde correspondantes.

3. CALCUL DE L'ENERGIE DE ROTATION (MOLECULE LINEAIRE)

Si on peut considérer que la molécule qui tourne n'est pas déformée par son mouvement de rotation, l'équation d'onde $(T_R - E_R)\psi_R = 0$ est soluble rigoureusement ; l'expression de l'énergie est, pour une *molécule linéaire* :

$$E_{OR} = B_e\, J(J + 1)$$

où J est le nombre quantique de rotation lié à l'amplitude du moment angulaire total de la molécule $\hbar\sqrt{J(J + 1)}$

et B_e la constante de rotation à l'équilibre liée au moment d'inertie I

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI} \ (cm^{-1})$$

En fait, lorsque la molécule est en rotation, elle subit, de par l'existence de la force centrifuge, une distorsion qui allonge les liaisons interatomiques.

Si les termes apparaissant dans l'expression de l'énergie cinétique de rotation, rendent insoluble rigoureusement l'équation d'onde, ils restent cependant assez faibles devant ceux définissant le mouvement de rotation global de la molécule. On pourra donc traiter ce problème par un calcul de perturbation stationnaire, calcul au terme duquel l'expression de l'énergie de rotation sera :

$$E_R = B_e\, J(J+1) - D_e\Big(J(J+1)\Big)^2 + H_e\Big(J(J+1)\Big)^3$$

où D_e est la constante de distorsion centrifuge
et H_e une correction supplémentaire.

4. ENERGIE VIBRATIONNELLE D'UNE MOLECULE LINEAIRE

On a vu précédemment que la fonction potentielle ne dépendait que des distances relatives des noyaux des atomes, et donc que l'on pouvait la développer en puissance de ces distances.

Si on se limite au potentiel harmonique, l'équation d'onde vibrationnelle est rigoureusement soluble.

L'énergie vibrationnelle se présente comme une somme de termes dus à l'ensemble des oscillateurs harmoniques correspondant au nombre 3N-5 de vibrations possibles pour la molécule.

Soit V l'indice représentant l'ensemble des vibrations possibles :

$$E_{OV} = h \sum_{i=1}^{3N-5} \nu_i (v_i + d_i/2)$$

soit encore $$G_{OV} = E_{OV}/hc = \sum_{i=1}^{3N-5} \sigma_i (v_i + d_i/2)$$

où G et σ_i seront exprimés en cm^{-1}.
Les v_i représentent les nombres quantiques de vibration, ils peuvent prendre les valeurs 0, 1, 2.....
d_i représente le degré de dégénérescence de la vibration ; dans un état dégénéré, la molécule possède un moment angulaire de vibration $\ell\hbar$ autour de l'axe moléculaire.

Si on pousse le développement du potentiel jusqu'au degré 6 afin d'introduire les *termes d'anharmonicité*, l'expression de

l'énergie devient pour une molécule triatomique linéaire :

$$G_V = \sum_{i=1}^{3N-5} \sigma_i\left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_i \sum_{j\geq i} x_{ij}\left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\left(v_j + \frac{d_j}{2}\right)$$

$$+ \sum_i \sum_{j\geq i} \sum_{k\geq j} y_{ijk}\left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\left(v_j + \frac{d_j}{2}\right)\left(v_k + \frac{d_k}{2}\right)$$

$$+ x_{\ell\ell}\ell^2 + \sum_i y_{i\ell\ell}\left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\ell^2$$

On constate alors que les termes en ℓ^2 lèvent la dégénérescence des niveaux qui diffèrent entre eux par la seule valeur du nombre quantique ℓ.

5. ENERGIE DE VIBRATION ROTATION D'UNE MOLECULE LINEAIRE

Nous avons, dans un premier temps, négligé les termes d'interaction entre la vibration et la rotation. Dans la plupart des cas, où il est impossible de faire cette approximation, l'équation d'onde $(H - E)\psi = 0$, soit encore :

$$\left(T_R + (T_V + V) + T_{int} - E\right)\psi = 0$$

n'est pas soluble rigoureusement. On doit donc utiliser une méthode d'approximation en développant les termes $T_R + (T_V + V) + T_{int}$ en ordres de grandeur de façon à pouvoir appliquer une méthode de perturbation stationnaire pour obtenir les différentes valeurs de l'énergie de vibrorotation.

Chaque terme T_R, T_V, V, T_{int} apporte des contributions que l'on regroupe à l'ordre 0, 1, 2, 3,... du développement, de telle sorte que l'on a sous forme hamiltonienne [22] :

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \lambda^3 H_3 + \lambda^4 H_4 + \ldots$$

On obtient alors l'énergie sous la forme d'un développement :

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \ldots$$

Le calcul de E se fera au terme de transformations de contact (Méthode de Van Vleck [23]) destinées à simplifier le calcul perturbatif.

Pour les molécules linéaires, les ordres 1 et 3 de l'hamiltonien deux fois transformé ne contribuent pas à l'énergie. Seuls subsistent l'ordre 0 et l'ordre 2 si le développement est arrêté à l'ordre 4 [22].

a) Energie à l'ordre 0 (voir tableau 5)

C'est la somme de l'énergie d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques E_{0V} et de celle d'un rotateur rigide E_{0R}.

b) Energie à l'ordre 2

La prise en compte dans le calcul de l'interaction vibration rotation introduit des termes qui viennent modifier la valeur de la constante de rotation B_e. La valeur du moment d'inertie de la molécule sera donc différente pour une molécule à l'équilibre et une molécule dans un état excité.

L'énergie à l'ordre 2 contient, en outre, les termes déjà rencontrés, à savoir :

- au niveau de l'énergie vibrationnelle, les termes dûs à l'anharmonicité de la fonction potentielle,
- au niveau de l'énergie rotationnelle, les termes qui tiennent compte de la déformation subie par la molécule lors de sa rotation (distorsion centrifuge).

La contribution à l'ordre 4 fournit des termes correctifs petits, en particulier pour la constante de distorsion centrifuge dont la valeur va dépendre de l'état excité considéré.

Tableau 5

ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION EN ABSENCE DE RESONANCES ; MOLECULES TRIATOMIQUES LINEAIRES

Ordre du développement	ENERGIE VIBRATIONNELLE	ENERGIE ROTATIONNELLE		
ordre 0	$\sum_i \sigma_i (V_i + \frac{d_i}{2})$	$B_e [J(J+1) - \ell^2]$		
ordre 2	$\sum_{ij} x_{ij} (V_i + \frac{d_i}{2})(V_j + \frac{d_j}{2}) + x_{\ell\ell} \ell^2$	$- \sum_i \alpha_i (V_i + \frac{d_i}{2}) [J(J+1) - \ell^2]$	$- D_e [J(J+1) - \ell^2]^2$	
ordre 4	$\sum_{ijk} y_{ijk} (V_i + \frac{d_i}{2})(V_j + \frac{d_j}{2})(V_k + \frac{d_k}{2}) + \sum_i y_{i\ell\ell} (V_i + \frac{d_i}{2}) \ell^2$	$\sum_{ij} \gamma_{ij} (V_i + \frac{d_i}{2})(V_j + \frac{d_j}{2}) [J(J+1) - \ell^2] + \gamma_{\ell\ell} \ell^2$	$- \sum_i \beta_i (V_i + \frac{d_i}{2}) [J(J+1) - \ell^2]^2$	$H_e [J(J+1) - \ell^2]^3$
	$+ \sum_i (\Delta\sigma_i)(V_i + \frac{d_i}{2})$	$+ \sum_i (\Delta B_e) [J(J+1) - \ell^2]$		

Les termes en $\Delta\sigma_i$ et ΔB_e proviennent de l'hamiltonien 2 fois transformé du 4e ordre. Comme ces termes ne peuvent pas être distingués des termes de l'ordre zéro, ils seront regroupés et l'on notera σ_i à la place de $\sigma_i + \Delta\sigma_i$, de même B_e pour $B_e + \Delta B_e$.

On constate donc, par rapport au calcul précédent où la vibration et la rotation avaient été considérées comme deux phénomènes indépendants, que la prise en compte de l'interaction vibration-rotation, introduit dans l'expression de *l'énergie rotationnelle* et seulement elle, des termes supplémentaires. Ces termes rendent compte de la variation du moment d'inertie I de la molécule, donc de la variation de la constante de rotation ainsi que de celle de la constante de distorsion centrifuge en fonction de l'état excité que la molécule occupe.

6. CO_2 : ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION RAPPORTEE A CELLE DU NIVEAU FONDAMENTAL

L'énergie rovibrationnelle d'une molécule dans un état de non vibration correspondant à la valeur $v = 0$, $\ell = 0$ pour tous les nombres quantiques est différente de celle correspondant au minimum de la fonction potentielle.

Si on considère la partie vibrationnelle de l'énergie, on aura :

$$G_{00^0 0} = \frac{1}{2}\left[\sigma_1 + 2\sigma_2 + \sigma_3\right] + \frac{1}{4}\left[x_{11} + 2x_{12} + x_{13} + 4x_{22} + 2x_{23} + x_{33}\right] +$$

$$+ \frac{1}{8}\left[y_{111} + 2y_{112} + y_{113} + 4y_{122} + 2y_{123} + y_{133} + 8y_{222} + 4y_{223} + 2y_{233} + y_{333}\right]$$

L'énergie d'un niveau excité vibrationnellement par rapport au niveau fondamental que nous désignerons par $G^{0}_{v_1 v_2^{\ell} v_3}$ sera donnée par :

$$G^{(0)}_{v_1 v_2^{\ell} v_3} = \sum_i \sigma^0_i v_i + \sum_{i \le j} x^0_{ij} v_i v_j + \sum_{i \le j \le k} y_{ijk} v_i v_j v_k$$

$$+ x^0_{\ell\ell} \ell^2 + \sum_i y_{i\ell\ell} v_i \ell^2$$

avec :

$$\sigma_1^0 = \sigma_1 + x_{11} + x_{12} + \frac{1}{2}x_{13} + \frac{3}{4}y_{111} + y_{112} + \frac{1}{2}y_{113} + y_{122} + \frac{1}{2}y_{123} + \frac{1}{4}y_{133}$$

$$\sigma_2^0 = \sigma_2 + \frac{1}{2}x_{12} + 2x_{22} + \frac{1}{2}x_{23} + \frac{1}{4}y_{112} + y_{122} + \frac{1}{4}y_{123} + 3y_{222} + y_{223} + \frac{1}{4}y_{233}$$

$$\sigma_3^0 = \sigma_3 + \frac{1}{2}x_{13} + x_{23} + x_{33} + \frac{1}{4}y_{113} + \frac{1}{2}y_{123} + \frac{1}{2}y_{133} + y_{223} + y_{233} + \frac{3}{4}y_{333}$$

$$x_{11}^0 = x_{11} + \frac{3}{2}y_{111} + y_{112} + \frac{1}{2}y_{113} \qquad x_{22}^0 = x_{22} + \frac{1}{2}y_{122} + 3y_{222} + \frac{1}{2}y_{223}$$

$$x_{12}^0 = x_{12} + y_{112} + 2y_{122} + \frac{1}{2}y_{123} \qquad x_{23}^0 = x_{23} + \frac{1}{2}y_{123} + 2y_{223} + y_{233}$$

$$x_{13}^0 = x_{13} + y_{113} + y_{123} + y_{133} \qquad x_{33}^0 = x_{33} + \frac{1}{2}y_{133} + y_{233} + \frac{3}{2}y_{333}$$

et $$x_{\ell\ell}^0 = x_{\ell\ell} + \frac{1}{2}y_{1\ell\ell} + y_{2\ell\ell} + \frac{1}{2}y_{3\ell\ell}$$

De même, les constantes rotationnelles du niveau fondamental seront différentes de celles définissant la configuration de la molécule à l'équilibre :

$$B_{00^0 0} = B_e - \frac{1}{2}(\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3) + \frac{1}{4}(\gamma_{11} + 2\gamma_{12} + \gamma_{13} + 4\gamma_{22} + 2\gamma_{23} + \gamma_{33})$$

$$D_{00^0 0} = D_e + \frac{1}{2}(\beta_1 + 2\beta_2 + \beta_3)$$

soit encore, si on rapporte les constantes d'un niveau quelconque à celles du fondamental :

$$B_{v_1 v_2^\ell v_3} = B_{00^0 0} - \sum_i \alpha_i^0 v_i + \sum_{i \leq j} \gamma_{ij} v_i v_j + \gamma_{\ell\ell} \ell^2$$

$$D_{v_1 v_2^\ell v_3} = D_{00^0 0} + \sum_i \beta_i v_i$$

où $$\alpha_1^0 = \alpha_1 - \gamma_{11} - \gamma_{12} - \frac{1}{2}\gamma_{13}$$

$$\alpha_2^0 = \alpha_2 - \frac{1}{2}\gamma_{12} - 2\gamma_{22} - \frac{1}{2}\gamma_{23}$$

$$\alpha_3^0 = \alpha_3 - \frac{1}{2}\gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{33}$$

On constate donc que si les fréquences observées s'expriment simplement en fonction des σ_i^0, $x_{ij}^0 \ldots, a_i^0 \ldots$, il devient difficile, à partir de ces fréquences observées, de remonter au calcul des coefficients de la fonction potentielle car il sera alors indispensable de connaître tous les x_{ij}, $y_{ij}, a_i, \gamma_{ij} \ldots$; l'ensemble des mesures possibles (ν_1 est inactive en infrarouge dans le cas de CO_2) est insuffisant pour le faire en toute rigueur.

Malgré les difficultés soulignées, il est bien évident que la mesure des énergies des niveaux de vibrorotation est l'étape indispensable qui doit mener à la connaissance des paramètres moléculaires :

a) ceux qui définissent la configuration d'équilibre de la molécule (moment d'inertie, distances internucléaires, angles des liaisons pour les molécules non linéaires)

b) ceux qui définissent la fonction potentielle (fréquences d'ordre zéro et constantes d'anharmonicité).

Compte tenu du fait que les résultats présentés ci-dessus sont le fruit non pas d'un calcul rigoureux, mais ont été obtenus au terme d'un calcul de type perturbatif, il est important de résumer les conditions de validité de la méthode employée pour effectuer ce calcul :

1e approximation : on peut effectuer une séparation du mouvement des électrons et de celui des noyaux (hypothèse de BORN-OPPENHEIMER).

2e approximation : la fonction potentielle peut être développée en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre de la molécule (approximation des petits mouvements), ce qui implique que la fonction potentielle ne possède pas plusieurs minima et que, d'autre part, les phénomènes de prédissociation ne soient pas trop importants.

3e approximation : ont été négligés dans ce calcul les effets des spins nucléaires qui donneraient lieu à de très faibles corrections de la valeur de l'énergie mais interviennent de façon non négligeable lorsqu'on considère les intensités. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point précis lors de l'établissement des règles de sélection.

4e approximation : le calcul de E, étant un calcul de perturbation, cesse d'être valable lorsque deux niveaux possèdent des énergies voisines. Il y a alors résonance due à la dégénérescence totale (niveaux Π pour une molécule linéaire) ou la quasi dégénérescence entre ces niveaux.

4. ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION EN PRESENCE DE RESONANCE

a) Introduction

En toute généralité, deux niveaux sont dits en résonance lorsqu'ils possèdent des énergies voisines et qu'ils appartiennent au même type de symétrie.

1) Les niveaux d'énergie correspondent à la même valeur du nombre quantique v mais à des valeurs différentes du nombre quantique ℓ. La résonance est dite essentielle. C'est le cas des vibrations doublement dégénérées pour lesquelles les niveaux ont des énergies très voisines. On distinguera les niveaux pour lesquels la résonance est totale (égalité stricte des énergies, niveaux totalement dégénérés) et ceux qui sont seulement quasi dégénérés.

2) Les niveaux correspondent à des valeurs différentes des nombres quantiques v. On pourra avoir par exemple :

$$v_2 + v'_3 + 1 = v''_3 + 1$$

ou encore $2\nu_2 = \nu_3$

ω, ω', ω'', représentant les fréquences propres de la molécule. La résonance est dite "accidentelle".

Si on considère 2 niveaux, a et b, on peut alors écrire leur énergie rovibrationnelle, au terme d'un calcul classique, sous la forme :

$$\begin{cases} E_a = \dfrac{E_a^\circ + E_b^\circ}{2} + \sqrt{\left(\dfrac{E_a^\circ - E_b^\circ}{2}\right)^2 + W^2} \\ E_b = \dfrac{E_a^\circ + E_b^\circ}{2} - \sqrt{\left(\dfrac{E_a^\circ - E_b^\circ}{2}\right)^2 + W^2} \end{cases} \qquad \text{(II)}$$

où E_a° et E_b° représentent les énergies rovibrationnelles non perturbées telles qu'elles ont été calculées plus haut et W la perturbation.

Dans le cas d'une résonance essentielle totale où $E_a^\circ \equiv E_b^\circ$, on obtient :

$$\begin{cases} E_a = E_a^\circ + W \\ E_b = E_b^\circ - W \end{cases} \qquad \text{(III)}$$

Dans tous les cas, on constate que la somme des énergies des 2 niveaux perturbés est égale à la somme des énergies non perturbées.

Pour la molécule de CO_2, triatomique, linéaire et symétrique, nous rencontrerons principalement deux types de résonance (tableau 6) :

- la résonance vibrationnelle dite de Fermi, c'est une résonance accidentelle,
- les résonances rotationnelles parmi lesquelles la résonance essentielle de type ℓ et la résonance accidentelle dite de Coriolis.

CO_2 : PRINCIPAUX TYPES DE RESONANCE			
Accidentelle (V / $V + \Delta V$)	Vibrationnelle du 1er ordre	$v_1 v_2^{\ell} v_3$ / $(v_1-1), (v_2+2)^{\ell}, v_3$	de FERMI
	Rotationnelle du 1er ordre	$v_1 v_2^{\ell} v_3$ / $(v_1+1), (v_2+1), (\ell \pm 1), (v_3-1)$	de CORIOLIS
Essentielle (V / V)	Rotationnelle du 2ème ordre	$v_1 v_2^{\ell} v_3$ / $v_1, v_2, (\ell \pm 2), v_3$	de type ℓ

Tableau 6

b) Résonance de Fermi

Cette résonance est due au fait que les niveaux v_1 et $2v_2$ possèdent des énergies très voisines et le même type de symétrie (v_1 = 1336,800 cm^{-1}, $2v_2$ = 1335,129 cm^{-1}).

Elle couple les niveaux vibrationnels $v_1 v_2^{\ell} v_3$ à des niveaux v_1-1, $v_2^{\ell}+2$, v_3. Nous avons observé en particulier les groupes de niveaux suivants :

$(10^0 v_3, 02^0 v_3)$ I et II (dyades I) (*)

$(11^1 v_3, 03^1 v_3)$ I et II (dyades II)

La résolution d'une équation de type II montre que cette résonance a pour effet essentiellement, d'écarter les niveaux

* Cette notation [24] correspond à une polyade qui est ainsi désignée à l'aide de deux niveaux : celui pour lequel le nombre quantique v_1 est maximum et celui pour lequel le nombre quantique v_2 est maximum. Chaque niveau de la polyade est désigné par un chiffre romain en indice : I pour le plus haut niveau perturbé, II pour le suivant.

perturbés par rapport à leur position non perturbée ; le niveau supérieur acquérant une énergie encore plus grande et le niveau inférieur une énergie plus faible qu'en l'absence de perturbation.

Si les termes rotationnels contenus dans les énergies non perturbées E_a^o et E_b^o ainsi que ceux qui apparaissent dans le coefficient de couplage W [25] peuvent être considérés comme petits, devant les termes purement vibrationnels, l'influence de la résonance de Fermi sur l'énergie rovibrationnelle des niveaux en résonance se traduira par une modification des constantes rotationnelles B et D [26] de ces niveaux. Chacun d'eux sera alors caractérisé par un B effectif et un D effectif, combinaisons linéaires des constantes dites non perturbées respectivement $B_{v_1 v_2^{\ell} v_3}$ et $D_{v_1 v_2^{\ell} v_3}$ de chacun des niveaux.

c) Dédoublement et résonance du type ℓ

1. Dédoublement du type ℓ

Si les deux niveaux résonnants sont les deux composantes d'un doublet ($\ell = 1$), l'énergie ne dépendant que de ℓ^2, on a $E_a^o - E_b^o = 0$, la résonance est totale. L'équation du type III donne une contribution à l'énergie de $\pm$ W. Il en résulte donc un dédoublement des niveaux ($v, J, \ell = 1$) en un niveau symétrique et un niveau antisymétrique. On notera conventionnellement e le niveau symétrique et f le niveau antisymétrique [27]. Cette nouvelle notation remplace celle où le niveau symétrique était noté c et le niveau antisymétrique d.

Ce dédoublement ℓ affecte les valeurs des constantes de rotation et de distorsion centrifuge (tableau 7).

2. Résonance de type ℓ

Si les deux niveaux résonnants ne sont pas les deux composantes d'un même doublet Π ($\ell \neq 1$), la différence d'énergie

ℓ TYPE INTERACTION	
LEVELS	PERTURBATION ENERGY
01^1V_3 e, f	$\Delta E_p = \pm \frac{1}{2} \{q_V J(J+1) + \mu_V J^2(J+1)^2\}$
02^2V_3 e	$\Delta E_p = \eta_D J^2(J+1)^2 + \eta_H J^3(J+1)^3$
03^3V_3 e and f	$\Delta E_p = \theta_D J^2(J+1)^2 + \theta_H J^3(J+1)^3$

Tableau 7

entre les deux niveaux n'est pas totalement nulle et la résonance est plus faible que dans le cas précédent. Un tel couplage, par résonance du type ℓ existe en particulier : d'une part entre les niveaux $02^{+2}v_3$, $02^{0}v_3$, $02^{-2}v_3$ et d'autre part entre les niveaux $03^{+3}v_3$, $03^{\pm1}v_3$, $03^{-3}v_3$. On montre très facilement que le niveau $02^{\pm2}v_3$ est dédoublé en un niveau antisymétrique f non affecté par la résonance et un niveau symétrique e qui est déplacé par suite d'une interaction avec le niveau $02^{0}v_3$.

Pour les niveaux ϕ, l'effet de la résonance de type ℓ est le même sur les deux sous-niveaux e et f et la dégénérescence n'est pas levée.

La résolution de l'équation de type II peut être facilitée, si la résonance est faible, par l'emploi d'un développement du radical et l'effet de la résonance se traduira alors par un terme supplémentaire, qui contribuera essentiellement à modifier la valeur de la constante de distorsion centrifuge. Le tableau 7 définit les termes additionnels qu'il faut introduire dans l'énergie non perturbée pour tenir compte des interactions de type ℓ (dédoublement, résonance de type ℓ) [25,28].

d) Résonance de Coriolis

On peut donner de cette résonance une image classique. Lorsqu'une molécule ayant une vitesse angulaire Ω se met à vibrer, il apparait, en dehors de la force centrifuge due à la seule rotation, une force dite force de Coriolis s'exerçant sur chaque atome de la molécule et telle que :

$$\vec{F} = 2m(\vec{\Omega} \wedge \vec{v})$$

où m est la masse de l'atome considéré,
Ω la vitesse angulaire,
v la vitesse de l'atome.

INTERACTION de CORIOLIS

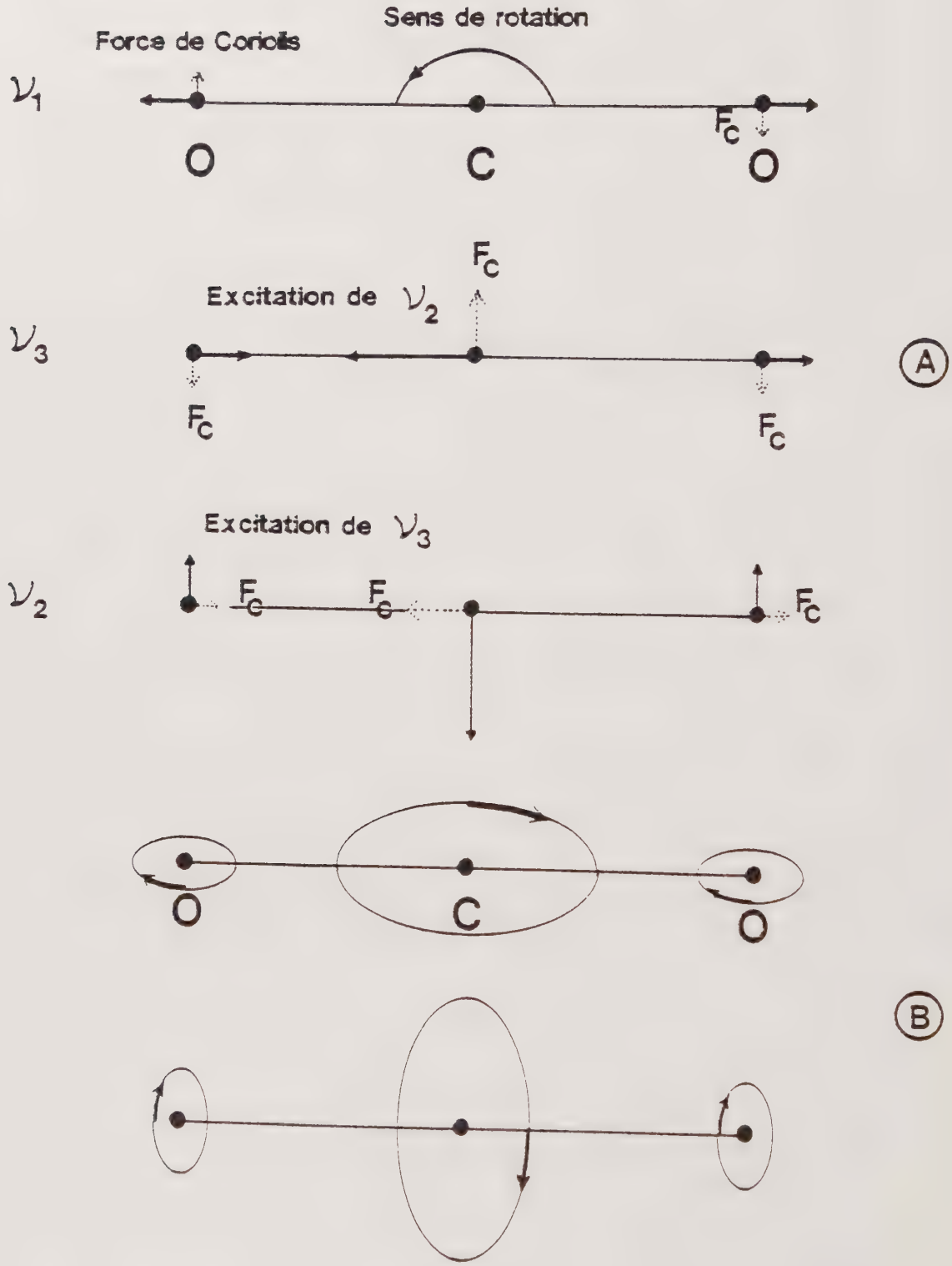


Figure 13

Si on considère classiquement l'effet de cette force, on constate que: (figure 13A)

1. si ν_3 est la vibration excitée, les forces de Coriolis agissant sur les atomes tendent à exciter la vibration ν_2 mais à la fréquence de ν_3,

2. il en est de même si ν_2 est excitée; ν_3 tend à être excitée mais à la fréquence de ν_2,

3. par contre, si ν_1 est la vibration excitée, les forces de Coriolis agissant sur les deux atomes d'oxygène sont égales et opposées. Elles ne provoquent donc pas cette fois un couplage avec une autre vibration mais un couplage avec la rotation.

On peut traduire ces faits en disant que, pour que deux vibrations soient couplées, il faut que le produit de leur représentation soit du même type de symétrie que celle du vecteur rotation (Π_g). C'est le cas de ν_2 et ν_3 mais pas de $\nu_1\nu_3$ ni de $\nu_1\nu_2$.

Sous l'influence de cette force de Coriolis, les atomes ne vont donc plus vibrer en "ligne droite" mais sous forme elliptique (figure 13B), ce qui permet de conclure qu'à cause du couplage, par exemple entre ν_2 et ν_3, le moment d'inertie, donc la constante B attachée à chacune de ces vibrations vont être modifiés.

Si les énergies des niveaux ν_2 et ν_3, comme c'est le cas pour CO_2, sont éloignées l'une de l'autre, le couplage de Coriolis est suffisamment faible pour que le calcul des énergies de ces niveaux se fasse par la méthode de perturbation décrite sommairement plus haut. C'est ce couplage qui fournit une contribution non négligeable aux termes en α et γ de l'énergie de rotation.

CORIOLIS INTERACTION	
$v_1 v_2^{\ell} v_3$ LEVELS	FERMI POLYADS
$00^0 v_3$	▶ $11^1(v_3-1)$ — $03^1(v_3-1)$
$01^1 v_3$ f	▶ $12^2(v_3-1)$ — $04^2(v_3-1)$
$01^1 v_3$ e	$20^0(v_3-1)$ —▷ $12^0(v_3-1)$ — $04^0(v_3-1)$ ▶ $12^2(v_3-1)$ — $04^2(v_3-1)$
$02^2 v_3$ e and f	$21^1(v_3-1)$ —▷ $13^1(v_3-1)$ — $05^1(v_3-1)$ ▶ $13^3(v_3-1)$ — $05^3(v_3-1)$
$03^3 v_3$ e and f	$22^2(v_3-1)$ —▷ $14^2(v_3-1)$ — $06^2(v_3-1)$ ▶ $14^4(v_3-1)$ — $06^4(v_3-1)$

L'interaction de Coriolis couple les niveaux de la première colonne avec ceux désignés par : ▶ ($\Delta\ell = +1$) - ▷ ($\Delta\ell = -1$).

Tableau 8

Par contre, si deux niveaux, dont le type de symétrie est tel que le produit de leurs représentations est Πg, sont proches l'un de l'autre, le couplage va donner lieu à un effet de résonance dite de Coriolis. Le calcul de l'énergie ne peut plus être de type perturbatif.

C'est le cas des niveaux $0v_2^{\ell}v_3$ couplés aux niveaux (1, v_2+1, $\ell=\pm1$, v_3-1) qui appartiennent à des polyades en résonance de Fermi (tableau 8). On peut noter que les niveaux Πe sont connectés à deux différentes polyades et les niveaux Πf à une seule. On peut donc, a priori, prévoir que la perturbation de Coriolis sera plus forte pour les niveaux Πe que pour les niveaux Πf. On peut également constater qu'il n'y a pas d'interaction possible pour tous les niveaux $0v_2^{\ell}0$.

Ces effets de résonance sur les énergies des niveaux $0v_2^{\ell}v_3$ n'ont jamais été explicitement calculés sauf par Triaille et Courtoy [29] qui ont fait une estimation des perturbations sur les constantes B_v pour les bas niveaux.

e) Règles de sélection

Expérimentalement, les niveaux d'énergie ne sont jamais atteints directement mais sont étudiés par le biais des transitions rovibrationnelles possibles, dans un domaine spectral donné (ici 2000 à 2400 cm^{-1}), or, compte tenu de la symétrie de la molécule, toutes les transitions ne sont pas permises. Une transition rovibrationnelle est permise si :

$$\langle \psi' / \mu / \psi'' \rangle \neq 0 \qquad (IV)$$

où μ représente le moment dipolaire de la molécule et ψ' et ψ'' les fonctions d'onde totales respectivement de l'état final et de l'état initial.

Les fonctions d'onde totales sont le produit des fonctions d'onde rovibrationnelles et des fonctions d'onde électroniques.

Une molécule linéaire, comme CO_2, possède 3 modes de vibration dont un dégénéré ; les fonctions d'onde rovibrationnelles dépendent donc de quatre nombres quantiques vibrationnels v_1, v_2, ℓ, v_3 ($|\ell| = v_2, v_2-2 \ldots 0$ ou 1) et du nombre quantique rotationnel J ($J \geq |\ell|$). Elles ont le type de symétrie Σ, Π, Δ, Φ selon que $|\ell| = 0,1,2,3\ldots$ et le caractère g ou u vis à vis de l'inversion selon que v_2+v_3 est pair ou impair. On définit aussi le type s ou a selon que la fonction d'onde totale est invariante ou change de signe par inversion des noyaux identiques autour du centre de symétrie.

Lors des calculs d'énergie précédents, on a toujours supposé que l'état électronique était totalement symétrique ; en fait, l'état d'une molécule doit faire intervenir l'état de spin des noyaux et on doit envisager toutes les permutations des spins des noyaux homologues. Ces permutations sont obtenues par l'action de toutes les opérations du groupe auquel appartient la molécule, à partir d'un atome pris arbitrairement.

Dans le cas de CO_2, les spins des noyaux d'oxygène et de carbone sont nuls, il en résulte que la fonction d'onde totale représentant un état énergétique donné doit être symétrique par rapport à la permutation des deux noyaux d'oxygène qui obéissent à la statistique de BOSE EINSTEIN, de sorte que, seuls, les niveaux de type symétrique sont peuplés. En particulier, les niveaux de J impairs pour Σ^+g et de J pairs pour Σ^-u ne sont pas peuplés ; c'est ainsi qu'il manque une raie sur deux dans les bandes Σ-Σ. De plus, compte tenu du dédoublement de type ℓ, les bandes Π-Π, Δ-Δ, sont en fait formées de deux sous-bandes notées conventionnellement ee et ff. Dans chacune d'elles, il manque une raie sur deux.

A l'approximation dipolaire électrique, compte tenu du fait que l'expression IV doit rester invariante dans toutes les opérations de symétrie du groupe auquel appartient la molécule, on peut établir les règles de sélection rovibrationnelles suivantes : $g \nleftrightarrow u$ $u \nleftrightarrow u$ $g \nleftrightarrow g$

Si on considère la composante μ_z du moment dipolaire appartenant à une représentation irréductible totalement symétrique, on obtient les conditions suivantes, où $\Delta J = J' - J''$ les indices ' et " caractérisant respectivement les états rovibrationnels supérieur et inférieur:

$$\begin{cases} \Delta J = -1 & \text{Branche P} \\ \Delta J = 0 & \text{Branche Q (si } \neq 0) \\ \Delta J = +1 & \text{Branche R} \end{cases}$$

$\Delta \ell$ est alors égal à zéro ; on a des bandes dites "parallèles" comme les bandes $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$, $\Pi \rightarrow \Pi$...

Si on considère au contraire, le couple $(\mu_x \mu_y)$, on obtiendra des bandes "perpendiculaires" avec $\Delta \ell = \pm 1$

$$\begin{cases} \Delta J = -1 & \text{Branche P} \\ \Delta J = 0 & \text{Branche Q} \\ \Delta J = +1 & \text{Branche R} \end{cases}$$

Toutes les bandes étudiées dans le présent travail ont la structure de bandes parallèles.

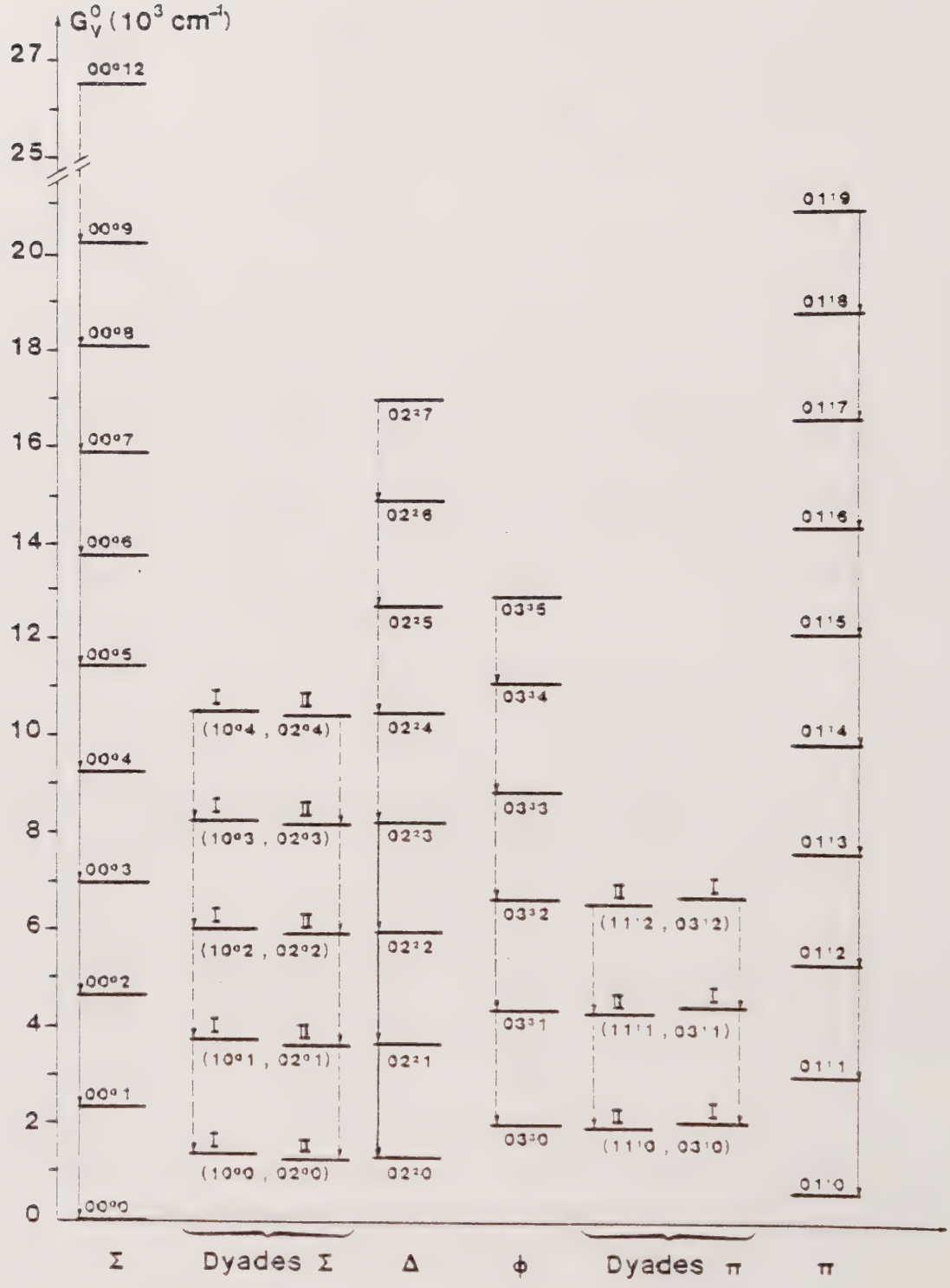

G_v^0 (10^3 cm^{-1})
27
25
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
00°12
00°9
00°8
00°7
00°6
00°5
00°4
00°3
00°2
00°1
00°0
I
II
(10°4 , 02°4)
(10°3 , 02°3)
(10°2 , 02°2)
(10°1 , 02°1)
(10°0 , 02°0)
02²7
02²6
02²5
02²4
02²3
02²2
02²1
02²0
03³5
03³4
03³3
03³2
03³1
03³0
(11¹2 , 03¹2)
(11¹1 , 03¹1)
(11¹0 , 03¹0)
01¹9
01¹8
01¹7
01¹6
01¹5
01¹4
01¹3
01¹2
01¹1
01¹0
Σ
Dyades Σ
Δ
ϕ
Dyades π
π

Figure 14

CHAPITRE II - RESULTATS

A. ETALONNAGE ET TRAITEMENT DES DONNEES

Comme nous l'avons dit précédemment, neuf spectres d'émission ont été enregistrés dans l'intervalle spectral 1700 à 2500 cm^{-1} avec une résolution proche de la limite DOPPLER.

a) Etalonnage

La présence dans la décharge de CO à l'état excité, nous a permis d'utiliser les raies de vibration rotation de cette molécule pour l'étalonnage des spectres ; pour chaque spectre, ont été sélectionnées les raies symétriques les mieux isolées appartenant à l'espèce isotopique de CO la plus abondante dans le mélange, les nombres d'onde utilisés étant ceux publiés par G.Guelachvili [30].

b) Détermination des nombres d'onde

Le travail de détermination des nombres d'onde tels qu'ils apparaissent dans les tables I, II, III, IV a comporté plusieurs étapes :

1) Un travail d'identification des transitions vibrationnelles présumées existantes, dans le spectre où la probabilité de les observer était la plus grande.
Par exemple, recherche des transitions de type $00^0v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$ de $^{13}C^{16}O_2$ dans le spectre $^{13}C^{16}O_2 + N_2 + He$, etc...
Pour les espèces isotopiques $^{12}C^{16}O_2$, $^{13}C^{16}O_2$, le travail a été de beaucoup facilité par l'existence de travaux antérieurs [5,31] ; il n'en a pas été de même pour les autres espèces pour lesquelles, seules, les fondamentales ou presque, étaient connues [32,33]. La figure 14 montre la totalité des transitions

IDENTIFICATION DES TRANSITIONS VIBRATIONNELLES $\Delta V_3 = 1$ — $^{13}C^{16}O_2$: x $^{12}C^{18}O_2$: Δ

SPECTRES / TRANSITIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$00^0 1-00^0 0$	x	x	x	x	x Δ	x	x Δ	Δ	Δ
$00^0 2-00^0 1$	x	x	x	x	x Δ	x	x Δ	Δ	Δ
$00^0 3-00^0 2$	x	x	x	x	x Δ	x	x Δ	Δ	Δ
$00^0 4-00^0 3$	x	x		x	x Δ	x	x Δ	Δ	Δ
$00^0 5-00^0 4$	x	x		x		x	x	Δ	Δ
$00^0 6-00^0 5$	x			x		x		Δ	Δ
$00^0 7-00^0 6$	x			x				Δ	
$00^0 8-00^0 7$	x			x				Δ	
$00^0 9-00^0 8$				x				Δ	
$00^0(10)-00^0 9$				x				Δ	
$00^0(11)-00^0(10)$				x				Δ	
$00^0(12)-00^0(11)$				x				Δ	
$01^1 1-01^1 0$ ee - ff	x	x	x	x	x Δ	x	x Δ	Δ	Δ
$01^1 2-01^1 1$ ee - ff	x	x		x	x Δ	x	x Δ	Δ	Δ
$01^1 3-01^1 2$ ee - ff				x	x Δ	x	x	Δ	Δ
$01^1 4-01^1 3$ ee - ff				x		x		Δ	Δ
$01^1 5-01^1 4$ ee - ff				x				Δ	
$01^1 6-01^1 5$ ee - ff				x				Δ	
$01^1 7-01^1 6$ ee - ff				x				Δ	
$01^1 8-01^1 7$ ee - ff				x				Δ	
$01^1 9-01^1 8$ ee - ff				x				Δ	
$02^2 1-02^2 0$ ee - ff				x	x	x	x Δ	Δ	Δ
$02^2 2-02^2 1$ ee - ff				x		x	x Δ	Δ	Δ
$02^2 3-02^2 2$ ee - ff				x				Δ	

- 1 - $^{12}C^{16}O_2 + N_2 + He$
- 2 - $^{12}C^{16}O_2 + N_2$
- 3 - $^{12}C^{16}O_2 + He$
- 4 - $^{13}C^{16}O_2 + ^{16}O_2 + N_2 + He$
- 5 - $^{13}C^{16}O_2 + ^{16}O_2 + ^{13}O_2 + N_2 + He$
- 6 - $^{13}C^{16}O_2 + He$
- 7 - $^{12}C^{18}O_2 + ^{13}C^{16}O_2 + He$
- 8 - $^{12}C^{18}O_2 + ^{16}O_2 + ^{18}O_2 + N_2 + He$
- 9 - $^{12}C^{18}O_2 + He$

Tableau 9

rovibrationnelles de type $\Delta v_3 = 1$ identifiées dans $^{12}C^{16}O_2$. Les transitions qui apparaissent en pointillé sur cette figure n'ont pas été observées pour les autres espèces isotopiques ; on peut remarquer que ce sont celles qui mettent en jeu des niveaux où $v_2 > 2$ ainsi que les dyades de Fermi. Rappelons à ce sujet que les spectres des molécules isotopiques ont été obtenus dans des conditions quasi statiques pour les gaz.

Ce travail d'identification a été suivi d'un tri au niveau des raies de façon à ne retenir que celles qui sont parfaitement isolées et symétriques.

2) Une recherche systématique des transitions précédemment identifiées dans tous les spectres, en appliquant les mêmes critères d'isolement et de symétrie.

A ce stade du travail, nous avons utilisé un programme, dénommé SERIE, dû à Eveline Schwartz, qui permet, à partir de la connaissance d'un minimum de 3 raies rovibrationnelles (fréquences assorties d'une numérotation cohérente), d'identifier et de stocker sur bande magnétique toutes les informations concernant les autres raies appartenant à la même série, soit encore à la même transition vibrationnelle. Le tableau 9 montre, à titre d'exemple, quelles sont les transitions qui ont été identifiées dans les différents spectres pour les espèces isotopiques $^{13}C^{16}O_2$ et $^{12}C^{18}O_2$.

Nous disposons donc, pour une raie de rovibration donnée, d'au moins une valeur de nombre d'onde et au plus de 9 valeurs. Ceci est en particulier le cas de la plupart des raies rovibrationnelles appartenant aux transitions vibrationnelles Σ-Σ jusqu'à $v_3 = 4$ pour $^{12}C^{16}O_2$; ces transitions ont été en effet identifiées dans chacun des 9 spectres. Pour $^{13}C^{16}O_2$, cette identification n'a été possible que dans 7 spectres seulement (voir tableau 9).

CALCUL DE POIDS : W(S,T) pour $^{13}C^{18}O_2$					
SPECTRES NOMBRE DE RAIES / CM^{-1}		1 16.75	2 16.04	3 23.47	4 12.78
$00^0 2 - 00^0 1$	Nombre de raies	64	27	47	34
	W(S,T)	244.5	45.5	94.1	90.5
	W(S,T) normalisé	1.000	0.186	0.385	0.370
$00^0 3 - 00^0 2$	Nombre de raies	59	20	35	28
	W(S,T)	207.8	24.9	52.2	61.3
	W(S,T) normalisé	1.000	0.120	0.251	0.295
$00^0 4 - 00^0 3$	Nombres de raies	48	24	38	16
	W(S,T)	137.6	35.9	61.5	20.0
	W(S,T) normalisé	1.000	0.261	0.447	0.146

- 1 - $^{13}C^{16}O_2 + ^{16}O_2 + ^{13}O_2 + N_2 + H_2$
- 2 - $^{12}C^{18}O_2 + ^{16}O_2 + ^{18}O_2 + N_2 + H_2$
- 3 - $^{13}C^{16}O_2 + ^{12}C^{18}O_2 + H_2$
- 4 - $^{12}C^{18}O_2 + H_2$

Tableau 10

3) Un calcul de valeur moyenne pondérée pour chacun des nombres d'onde appartenant aux transitions identifiées afin de ne conserver qu'une valeur (σ_{exp}) par raie de vibration -rotation et bénéficier ainsi d'une plus grande précision quant à sa détermination.

Le poids des raies appartenant à une même transition vibrationnelle, identifiées dans un spectre donné, doit dépendre de la "qualité de la transition" (nombre de raies retenues appartenant à la transition vibrationnelle considérée) ; il doit également tenir compte de la densité de raies du spectre dans lequel la transition a été observée (nombre total de raies observées par cm^{-1} dans la région spectrale définie par la transition).

Après plusieurs essais, nous avons retenu, pour le calcul du poids normalisé W(S,T), la définition suivante :

$$W(S,T) = \frac{(\text{Nombre de raies de la transition})^2}{\text{Densité de raies du spectre}}$$

Nous désignerons ce poids, pour une transition vibrationnelle donnée, sous le nom de poids du spectre.

L'ensemble des poids ainsi déterminé est assez peu différent de celui que l'on obtiendrait en considérant le rapport signal sur bruit. Le tableau 10 présente l'exemple d'un tel calcul de poids pour les transitions $00^02 \rightarrow 00^01$, $00^03 \rightarrow 00^02$, $00^04 \rightarrow 00^03$ de l'espèce $^{13}C^{18}O_2$.

A la fin de ce travail, le poids WL, associé à une raie rovibrationnelle appartenant à une transition vibrationnelle donnée, sera égal à la somme normalisée des poids de chaque spectre {W(S,T) normalisés}, dans lequel la raie rovibrationnelle aura été identifiée.

4) Une dernière élimination des raies appartenant à une transition vibrationnelle donnée dont le nombre d'onde moyen s'écarte par trop (3 fois l'écart standard sur la transition) d'une formule polynomiale du type :

$$\sigma_{exp} = C_o + \sum_n C_n m^n$$

où $\begin{cases} m = -J \text{ pour la branche P} \\ m = J+1 \text{ pour la branche R} \end{cases}$

Ce dernier calcul nous permet de définir pour chaque transition vibrationnelle, un poids WT_v normalisé qui est inversement proportionnel à la variance obtenue.

Finalement, à l'issue de ce travail préparatoire, nous disposons, pour chaque transition vibrationnelle, d'une série de nombres d'onde moyens correspondant chacun à une raie de rotation-vibration donnée ; le poids WT alors associé à chaque raie et utilisé dans les calculs présentés ci-après est tel que $WT = WL \times WT_v$ où WL et WT_v sont des quantités définies plus haut.

B. CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES

Le nombre d'onde d'une raie de rovibration donnée, appartenant à une transition vibrationnelle donnée, que l'on notera v'v, peut être exprimé sous la forme d'une différence d'énergie :

$$\sigma_{v'J'\leftarrow vJ} = G_{v'J'} - G_{vJ}$$

où l'énergie d'un niveau est représentée par :

$$G_{vJ} = G_v^o + B_v\left(J(J+1)-\ell^2\right) - D_v\left(J(J+1)-\ell^2\right)^2 + H_v\left(J(J+1)-\ell^2\right)^3 \quad (V)$$

Dans cette expression G_v^o, B_v, D_v, H_v sont des constantes spectroscopiques attachées au niveau v.

Si on utilise la notation de Barker (m), on peut obtenir une formule unique représentant les nombres d'onde des 2 branches P et R :

$$\sigma_{v',v}(m) = (G_{v'}^o - G_v^o) + B_{v'}\left(m(1+m)-\ell^2\right) - D_{v'}\left(m(1+m)-\ell^2\right)^2 + H_{v'}\left(m(1+m)-\ell^2\right)^3$$
$$+ B_v\left(m(1-m)+\ell^2\right) + D_v\left(m(1-m)+\ell^2\right)^2 + H_v\left(m(1-m)+\ell^2\right)^3 \quad (VI)$$

où $(G_{v'}^o - G_v^o)$ représente l'origine de la bande.

On peut encore écrire $\sigma_{v',v}(m)$ sous la forme :

$$\sigma_{v',v}(m) = \sigma^o + B_{v'}^{eff} m(1+m) - D_{v'}^{eff} m^2(1+m)^2 + H_{v'}^{eff} m^3(1+m)^3$$
$$+ B_v^{eff} m(1-m) + D_v^{eff} m^2(1-m)^2 + H_v^{eff} m^3(1-m)^3 \quad (VII)$$

où les constantes qui apparaissent alors, dont le centre de bande σ^o, sont dites constantes effectives avec :

$$\begin{cases} \sigma^{o} = (G^{o}_{v'}-G^{o}_{v}) + \ell^{2}\left[(B_{v}-B_{v'}) + \ell^{2}(D_{v}-D_{v'}) + \ell^{4}(H_{v}-H_{v'})\right] \\ B^{eff} = B + 2D\ell^{2} + 3\ell^{4}H \\ D^{eff} = D + 3\ell^{2}H \\ H^{eff} = H \end{cases}$$

Ce sont ces constantes effectives qui seront déterminées dans les calculs et qui apparaitront dans les tableaux.

I. CHOIX D'UNE METHODE DE TRAVAIL

Plusieurs méthodes sont possibles pour déterminer les constantes effectives.

Première méthode

Elle consiste simplement à exprimer $\sigma_{v'v}(m)$ sous la forme d'un polynôme analogue à celui utilisé précédemment, fonction de m, en regroupant dans la formule précédente les termes de même degré en m. Les coefficients de ce polynôme sont alors des combinaisons linéaires des constantes cherchées.

Chaque transition est donc traitée d'une façon indépendante ; la reproduction des nombres d'onde est excellente mais il arrive que les constantes déterminées pour un niveau appartenant à une transition donnée ne soient pas rigoureusement identiques à celles trouvées pour ce même niveau à partir d'une autre transition dans laquelle il serait aussi impliqué (tableau II).

Deuxième méthode

Cette deuxième méthode est celle qui est connue sous le nom de méthode des relations de combinaisons.

CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DU NIVEAU $01^{1}1e$		
Type de traitement employé	B (CM^{-1})	D $(10^{-8}CM^{-1})$
Moindre carré individuel par transition, avec : $(01^{1}1\text{-}01^{1}0)e$	0.38759 27 (1)	13.4 7 (3)
$(01^{1}2\text{-}01^{1}1)e$	0.38759 30 (2)	13.4 7 (4)
Relations de combinaison avec : $(01^{1}1\text{-}01^{1}0)e$	0.38759 23 (4)	13.4 6 (1)
$(01^{1}2\text{-}01^{1}1)e$	0.38759 33 (2)	13.4 73 (6)
$(01^{1}1\text{-}01^{1}0)e$ + $(01^{1}2\text{-}01^{1}1)e$	0.38759 27 (3)	13.4 67 (9)
Présent travail	0.38759 27 (1)	13.4 68 (3)

Tableau 11

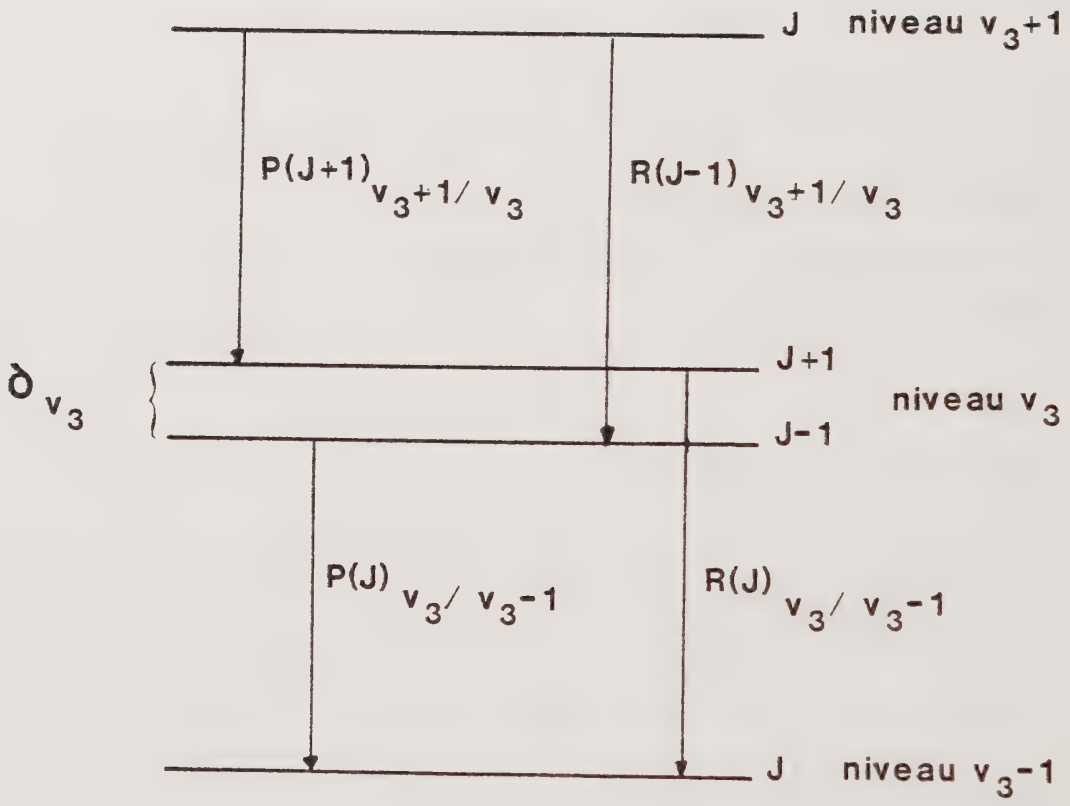

J niveau v_3+1
$P(J+1)_{v_3+1/\ v_3}$
$R(J-1)_{v_3+1/\ v_3}$
J+1
δ_{v_3}
niveau v_3
J-1
$P(J)_{v_3/\ v_3-1}$
$R(J)_{v_3/\ v_3-1}$
J niveau v_3-1

Figure 15

Considérons une raie rovibrationnelle P(J) correspondant à la transition $v_1 v_2^{\ell} v_3 (J-1) \rightarrow v_1 v_2^{\ell} (v_3-1) J$ notée v_3/v_3-1 ; compte tenu du type de transitions observées ($\Delta v_3 = 1$)

$$P(J)_{v_3/v_3-1} = G_{v_3}(J-1) - G_{v_3-1}(J)$$

La raie rovibrationnelle R(J) correspondra à la transition $v_1 v_2^{\ell} v_3 (J+1) \rightarrow v_1 v_2^{\ell} (v_3-1) J$ d'où :

$$R(J)_{v_3/v_3-1} = G_{v_3}(J+1) - G_{v_3-1}(J)$$

La différence $\delta_{v_3} = \left[R(J)-P(J)\right]_{v_3/v_3-1}$ sera alors exprimée seulement en fonction des constantes effectives du seul niveau v_3. De même la différence $\delta_{v_3-1} = \left[R(J-1)-P(J+1)\right]_{v_3/v_3-1}$ sera, elle aussi, exprimée en fonction des constantes d'un seul niveau, le niveau v_3-1. (figure 15).

Les constantes spectroscopiques effectives, correspondant à un niveau vibrationnel donné, pourront donc être obtenues indépendamment de celles d'un autre niveau, ce qui, en raison du rôle très important des corrélations, est un grand avantage. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur ce problème des corrélations dans l'annexe.

Considérons la transition vibrationnelle $v_1 v_2^{\ell} v_3 \rightarrow v_1 v_2^{\ell} (v_3-1)$: la détermination des constantes par exemple du niveau $v_1 v_2^{\ell} v_3$ repose sur l'existence simultanée d'une mesure de nombre d'onde à la fois pour une raie R(J) et une raie P(J).

Or, nos spectres sont très denses et de nombreuses raies ont dû être éliminées parce que mal isolées, d'où une perte très sensible d'informations, surtout pour les raies de J élevé. De plus δ_{v_3} représente une différence de nombre d'onde d'où bien sûr une incertitude plus grande.

Compte tenu du type de transitions observées où la plupart des niveaux étudiés sont impliqués dans deux transitions

adjacentes, on peut augmenter le nombre de données en utilisant toutes les valeurs de δ obtenues à partir des deux transitions qui mettent en jeu le même niveau. Considérons en effet la figure (15), on peut constater que :

$$\delta_{v_3} = \left[R(J)-P(J)\right]_{v_3/v_3-1} = \left[R(J-1)-P(J+1)\right]_{v_3+1/v_3}$$

On obtient alors une valeur unique pour les constantes effectives du niveau considéré.

Troisième méthode

Enfin, la troisième méthode que nous avons testée consiste en un traitement global de l'ensemble des nombres d'onde rovibrationnels expérimentaux, obtenus pour des transitions vibrationnelles appartenant à un même ensemble. Elle repose sur l'utilisation de l'expression (VII) donnée pour $\sigma_{v',v}(m)$.

On considèrera comme faisant partie d'un même ensemble toutes les transitions vibrationnelles pour lesquelles les valeurs v_1, v_2, ℓ seront fixées, v_3 pouvant prendre toute valeur. On distinguera deux groupes de transitions :

(a) Les transitions mettant en jeu des niveaux vibrationnels non impliqués dans des résonances de Fermi ($v_2 = \ell$) :

Ensembles
- Σ : $00^0v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$
- Π : $01^1v_3 \rightarrow 01^1(v_3-1)$
- Δ : $02^2v_3 \rightarrow 02^2(v_3-1)$
- Φ : $03^3v_3 \rightarrow 03^3(v_3-1)$

(b) Les transitions mettant en jeu les dyades de Fermi que l'on notera $(1v_2^{\ell}v_3,\ 0(v_2+2)^{\ell}v_3)_{I,II}$:

$$\begin{cases} \Pi_I & \left(11^1 v_3, 03^1 v_3\right)_I \rightarrow \left(11^1 (v_3-1), 03^1 (v_3-1)\right)_I \\ \Pi_{II} & \left(11^1 v_3, 03^1 v_3\right)_{II} \rightarrow \left(11^1 (v_3-1), 03^1 (v_3-1)\right)_{II} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Sigma_I & \left(10^0 v_3, 02^0 v_3\right)_I \rightarrow \left(10^0 (v_3-1), 02^0 (v_3-1)\right)_I \\ \Sigma_{II} & \left(10^0 v_3, 02^0 v_3\right)_{II} \rightarrow \left(10^0 (v_3-1), 02^0 (v_3-1)\right)_{II} \end{cases}$$

Lors du traitement d'un ensemble de transitions vibrationnelles donné seront affectés :

- à un niveau vibrationnel donné : 3 constantes B, D, H,
- à une transition vibrationnelle donnée : un centre de bande σ.

Ainsi, les constantes B, D, H d'un niveau vibrationnel $v_1 v_2^{\ell} v_3$ seront-elles déterminées à l'aide des nombres d'onde des raies de rovibration correspondant aux deux transitions vibrationnelles :

$$\begin{cases} v_1 v_2^{\ell} v_3 & \rightarrow v_1 v_2^{\ell} (v_3-1) \\ v_1 v_2^{\ell} (v_3+1) & \rightarrow v_1 v_2^{\ell} v_3 \end{cases}$$

On constate, en regardant la dernière ligne du tableau II, que les valeurs des constantes B_v et D_v du niveau $01^1 1$ sont identiques à celles obtenues par la méthode précédente, mais qu'elles sont trois fois plus précises.

En raison de ces résultats, nous avons retenu cette dernière méthode de travail : la détermination des constantes spectroscopiques effectives a donc été faite pour chaque ensemble de transitions séparément, en utilisant une méthode de calcul dite linéaire au sens des moindres carrés regroupant les nombres d'onde expérimentaux des raies de vibration-rotation appartenant à l'ensemble des transitions étudiées.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Ensemble Σ $00^0v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$

Pour cet ensemble Σ, nous avons observé, pour trois espèces isotopiques $^{12}C^{16}O_2$, $^{12}C^{18}O_2$, $^{13}C^{16}O_2$, 12 transitions vibrationnelles du type Σ-Σ, 7 seulement pour l'espèce $^{13}C^{18}O_2$. Quelques unes des caractéristiques de ces bandes (nombre de raies, J max, poids) apparaissent dans les tableaux 13,A,B,C,D.

Pour les transitions les plus basses, la présence de raies de J élevé nous autorisait à tenter la détermination, non seulement des valeurs des classiques constantes σ_oB,D mais également de celle de la constante H pour les niveaux vibrationnels correspondant à de faibles valeurs de v_3.

Dans une première étape, nous avons donc cherché à déterminer si cette constante H était nécessaire à l'exacte reproduction des nombres d'onde. Notre but était également de pouvoir comparer pour l'espèce $^{12}C^{16}O_2$, les valeurs des constantes obtenues pour le niveau 00^01 avec celles publiées par Petersen et coll. [34] provenant de mesures lasers.

Pour répondre à ces questions, nous avons travaillé uniquement sur les 2 transitions 00^01-00^00 et 00^02-00^01 qui, chacune, contiennent le niveau 00^01 ; comme on peut le voir sur le tableau 12, nos valeurs sont en très bon accord avec celles données par les mesures lasers ; les valeurs obtenues par Siemsen et coll. [35] n'apparaissent ici que pour mémoire, les comparaisons entre constantes étant rendues très délicates à cause de l'absence d'une constante H dans les résultats lasers sur 00^02. Quant à la valeur même de cette constante H(00^01), on peut noter une certaine divergence avec les mesures lasers, cette divergence étant inférieure à deux fois notre écart standard. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point précis lorsque nous étudierons les transitions mettant en jeu les dyades de Fermi.

LEVEL 00^0v_3	$B_{00^0v_3}$ CM^{-1}	$D_{00^0v_3}$ $10^{-8}CM^{-1}$	$H_{00^0v_3}$ $10^{-14}CM^{-1}$	Réf.
00^00	0.39021895 (8)	13.3318 (27)	1.02 (25)	Present Work
00^01	0.38714147 (8)	13.2991 (24)	1.30 (22)	Present Work
	0.38714140 (2)	13.3034 (6)	1.72 (18)	PETERSEN
00^02	0.38406622 (8)	13.2666 (27)	1.35 (21)	Present Work
	0.38406634 (57)	13.2580 (280)		STEMSEN

Tableau 12

Le tableau 12 permet également de remarquer que si chaque valeur de H_v est significative, les différences entre les 3 valeurs obtenues pour les 3 niveaux 00^00, 00^01, 00^02 sont du même ordre de grandeur que l'écart standard.

Nous avons donc considéré que ces différences n'étaient pas significatives* et calculé les constantes spectroscopiques de l'ensemble en affectant à chaque niveau vibrationnel une constante H identique pour tous. Ce même travail a été fait pour toutes les espèces isotopiques ; les tableaux 14 A,B,C donnent les valeurs obtenues pour les 39 constantes (12 centres de bandes, $13B_v$, $13D_v$ et un seul H_v) lors du calcul de moindres carrés à partir d'un nombre moyen, de l'ordre de 400

---

* Voir Annexe

$^{12}C^{16}O_2$

Some Characteristics of Σ-Σ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3 = 1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
$00^0 1$	73	84	88	0.123	5.21
$00^0 2$	64	85	91	1.000	1.79
$00^0 3$	57	92	80	0.250	3.83
$00^0 4$	51	73	77	0.261	3.54
$00^0 5$	40	60	52	0.130	5.06
$00^0 6$	50	77	61	0.029	10.80
$00^0 7$	47	80	68	0.021	12.70
$00^0 8$	45	67	59	0.114	5.40
$00^0 9$	38	46	60	0.050	8.19
$00^0 10$	33	55	59	0.006	24.10
$00^0 11$	29	56	40	0.005	25.00
$00^0 12$	16	31	33	0.002	43.50

Tableau 13A

$^{13}C^{16}O_2$

Some Characteristics of $\Sigma-\Sigma$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
$00^0 1$	60	68	66	1.000	2.3
$00^0 2$	52	65	57	0.548	3.4
$00^0 3$	46	56	72	0.413	3.8
$00^0 4$	39	57	47	0.532	3.3
$00^0 5$	35	58	56	0.245	4.8
$00^0 6$	32	57	55	0.079	8.3
$00^0 7$	30	56	44	0.110	7.2
$00^0 8$	32	59	43	0.208	5.4
$00^0 9$	28	42	54	0.081	6.3
$00^0 10$	32	49	45	0.032	13.7
$00^0 11$	25	48	46	0.031	14.1
$00^0 12$	23	57	41	0.004	37.4

Tableau 13B

$^{12}C^{18}O_2$

Some Characteristics of $\Sigma - \Sigma$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3 = 1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5} CM^{-1}$
$00^0 1$	59	72	86	0.364	3.9
$00^0 2$	47	63	75	1.000	2.4
$00^0 3$	39	64	64	0.417	3.7
$00^0 4$	41	65	65	0.194	5.5
$00^0 5$	40	70	66	0.121	6.9
$00^0 6$	40	77	53	0.112	7.2
$00^0 7$	29	66	58	0.576	3.2
$00^0 8$	33	67	49	0.411	3.7
$00^0 9$	27	70	38	0.139	6.4
$00^0 10$	31	51	47	0.008	27.0
$00^0 11$	20	42	36	0.003	41.5
$00^0 12$	12	31	33	0.001	64.4

Tableau 13C

$^{13}C^{18}O_2$

Some Characteristics of $\Sigma-\Sigma$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_v	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
$00^0 1$	39	78	52	1.000	4.0
$00^0 2$	44	65	51	0.673	4.8
$00^0 3$	29	54	44	0.173	9.5
$00^0 4$	41	73	45	0.447	6.0
$00^0 5$	38	68	60	0.199	8.9
$00^0 6$	32	51	47	0.041	19.6
$00^0 7$	32	60	50	0.009	41.7

Tableau 13D

$^{12}C^{16}O_2$: Σ-Σ TRANSITIONS $00^0v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$

LEVEL 00^0v_3	BAND CENTER CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$B_{00^0v_3}$ CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$D_{00^0v_3}$ 10^{-8} CM^{-1}	(a)	O-C (b)
00^00				0,39021903	(7)	+5	13,335	(2)	+1
	2349.14328	(1)	+2						
00^01				0,38714148	(7)	+4	13,300	(2)	+2
	2324.183121	(4)	-1						
00^02				0,38406622	(7)	+4	13.267	(2)	+2
	2299.252377	(8)	-10						
00^03				0,38099343	(7)	+4	13.236	(2)	+2
	2274.357115	(9)	+8						
00^04				0,37792330	(7)	+6	13,207	(2)	+2
	2249,50380	(1)	-4						
00^05				0,37485617	(8)	+16	13.184	(2)	+5
	2224.69960	(3)	-7						
00^06				0,37179221	(8)	+26	13.163	(3)	+9
	2199.95213	(3)	-3						
00^07				0,36873158	(9)	+21	13,140	(3)	+7
	2175.26940	(1)	-1						
00^08				0,36567476	(9)	+17	13.118	(3)	+6
	2150.66013	(2)	+11						
00^09				0,3626221	(1)	+1	13.098	(3)	+5
	2126.13312	(7)	+1						
00^010				0.3595740	(2)	0	13.076	(5)	+1
	2101.69847	(8)	+17						
00^011				0.3565302	(2)	-5	13,030	(9)	-33
	2077,3652	(2)	-5						
00^012				0.353492	(1)	-1	12,97	(9)	-8

$H_{00^0v_3}$ = CONSTANT = 0.13 (2) 10^{-13} CM^{-1}.

- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.
- (b) - O-C in the last digit given.

Tableau 14A

$^{13}C^{16}O_2$: $\Sigma - \Sigma$ TRANSITIONS $00^0v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$

LEVEL 00^0v_3	BAND CENTER CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$B_{00^0v_3}$ CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$D_{00^0v_3}$ $10^{-8}CM^{-1}$	(a)	O-C (b)
00^00				0.3902374	(1)	0	13.332	(5)	0
	2283.487570	(6)	+5						
00^01				0.3872735	(1)	-1	13.293	(5)	-1
	2260.06138	(1)	-2						
00^02				0.3843116	(1)	0	13.259	(5)	0
	2236.66239	(1)	-1						
00^03				0.3813517	(1)	0	13.227	(5)	0
	2213.29744	(1)	+1						
00^04				0.3783940	(1)	0	13.198	(5)	-1
	2139.97082	(2)	+3						
00^05				0.3754389	(1)	0	13.170	(5)	+1
	2166.68923	(3)	+3						
00^06				0.3724863	(1)	-1	13.137	(6)	-6
	2143.45926	(2)	-4						
00^07				0.3695368	(1)	-1	13.112	(6)	-4
	2120.28813	(2)	-4						
00^08				0.3665907	(1)	-1	13.085	(6)	-5
	2097.18330	(3)	0						
00^09				0.3636482	(2)	0	13.060	(6)	-2
	2074.15270	(4)	+8						
00^010				0.3607098	(2)	+1	13.038	(3)	-5
	2051.20461	(5)	+12						
00^011				0.3577753	(2)	-3	12.99	(1)	-1
	2028.3471	(2)	-6						
00^012				0.3548462	(4)	0	12.96	(1)	-1

$H_{00^0v_3}$ = CONSTANT = 0.25 (7) $10^{-13}CM^{-1}$.

- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal
- (b) - O-C in the last digit given

Tableau 14B

$^{12}C^{18}O_2$: $\Sigma - \Sigma$ TRANSITIONS $00^0v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$

LEVEL 00^0v_3	BAND CENTER CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$B_{00^0v_3}$ CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$D_{00^0v_3}$ $10^{-8}CM^{-1}$	(a)	O-C (b)
00^00				0.3468173	(1)	0	10.544	(4)	-3
	2314.04830	(1)	0						
00^01				0.3440905	(1)	-1	10.520	(4)	-2
	2289.65131	(1)	-1						
00^02				0.3413661	(1)	0	10.498	(4)	-2
	2265.27976	(1)	-1						
00^03				0.3386440	(1)	0	10.477	(4)	-2
	2240.93972	(2)	-1						
00^04				0.3359244	(1)	0	10.457	(4)	-1
	2216.63734	(2)	+4						
00^05				0.3332075	(1)	0	10.437	(4)	-1
	2192.37909	(2)	-2						
00^06				0.3304934	(1)	-1	10.417	(4)	-2
	2168.17209	(2)	-2						
00^07				0.3277825	(1)	-1	10.399	(4)	-2
	2144.02404	(1)	+2						
00^08				0.3250750	(1)	0	10.382	(4)	-2
	2119.94173	(2)	-111						
00^09				0.3223720	(1)	+8	10.378	(4)	+10
	2095.9397	(1)	+24						
00^010				0.3196714	(2)	0	10.32	(1)	-3
	2072.0162	(2)	-1						
00^011				0.3169770	(8)	+10	10.37	(5)	+3
	2048.1365	(6)	-30						
00^012				0.314293	(2)	+8	10.6	(2)	-3

$H_{00^0v_3}$ = CONSTANT = 0.28 (5) $10^{-13}CM^{-1}$.

- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal
- (b) - O-C in the last digit given

Tableau 14C

$^{13}C^{18}O_2$: Σ-Σ TRANSITIONS $00^0v_3 - 00^0(v_3-1)$

LEVEL 00^0v_3	BAND CENTER CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$B_{00^0v_3}$ CM^{-1}	(a)	O-C (b)	$D_{00^0v_3}$ $10^{-8}CM^{-1}$	(a)	O-C (b)
$00^0 0$				0.3468342	(2)	0	10.55	(1)	-1
	2247.29139	(1)	2						
$00^0 1$				0.3442086	(2)	0	10.52	(1)	0
	2224.42513	(1)	-6						
$00^0 2$				0.3415851	(2)	1	10.50	(1)	0
	2201.58374	(5)	13						
$00^0 3$				0.3389635	(2)	0	10.47	(1)	-1
	2178.77150	(2)	3						
$00^0 4$				0.3363442	(2)	-1	10.45	(1)	0
	2155.99416	(3)	-2						
$00^0 5$				0.3337275	(2)	-1	10.43	(1)	0
	2133.25765	(6)	6						
$00^0 6$				0.3311128	(3)	-5	10.39	(1)	-3
	2110.5686	(2)	6						
$00^0 7$				0.3284998	(4)	-19	10.33	(1)	-7

$$H_{00^0v_3} = \text{CONSTANT} = 0.6\ (1)\ 10^{-13}CM^{-1}$$

- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal
- (b) - O-C in the last digit given.

Tableau 14D

à 500 valeurs expérimentales de nombre d'onde, pour chacune des espèces isotopiques. Le tableau 14 D concerne $^{13}C^{18}O_2$. Les tableaux 13 A,B,C,D, en plus des renseignements caractéristiques des transitions vibrationnelles observées, donnent pour chacune d'elles, les écarts quadratiques moyens obtenus lors du calcul.

Les nombres d'onde expérimentaux et calculés apparaissent dans la table I pour $^{12}C^{16}O_2$, la table II pour $^{13}C^{16}O_2$, la table III pour $^{12}C^{18}O_2$, la table IV pour $^{13}C^{18}O_2$. Ces tables seront fournies sous forme d'un fascicule annexe.

b) Ensemble II $01^1v_3 \rightarrow 01^1(v_3-1)$

Cet ensemble de transitions vibrationnelles a été observé pour des valeurs de v_3 variant de 1 à 9 pour les espèces isotopiques $^{12}C^{16}O_2$ et $^{13}C^{16}O_2$, de 1 à 8 pour $^{12}C^{18}O_2$ et seulement de 1 à 2 pour $^{13}C^{18}O_2$. Les tableaux 15 A,B,C,D apportent quelques renseignements complémentaires (nombre de raies, J max, poids) sur ces transitions.

Dans une première étape, nous avons traité séparément les 2 sous-ensembles e et f. Pour chacun d'eux, nous avons fait un calcul sur l'ensemble des transitions du groupe à partir des nombres d'onde expérimentaux. Nous avons constaté :

1. qu'il n'était pas nécessaire d'introduire dans le calcul une constante H,

2. que le faible nombre de raies observées pour l'espèce $^{13}C^{18}O_2$ ainsi que le peu de précision des mesures ne permettaient pas d'affecter à chacun des sous-niveaux e et f des constantes de distorsion centrifuge différentes,

3. que les centres de bande obtenus pour un même v_3, pour 2 transitions vibrationnelles ee et ff étaient identiques, leurs différences étant inférieures à l'écart standard.

Tableau 15A

$^{12}C\,^{16}O_2$: Some Characteristics of Π-Π Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3 = 1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta V_3 = 1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
01^11 e	61	63	79	.860	3.83	01^11 f	54	60	72	.985	4.15
01^12 e	50	64	66	.741	4.46	01^12 f	43	57	59	1.000	3.52
01^13 e	49	63	67	.356	6.46	01^13 f	43	58	58	.289	7.11
01^14 e	41	64	68	.136	10.80	01^14 f	35	55	41	.096	13.20
01^15 e	46	69	51	.061	16.80	01^15 f	30	58	52	.985	4.26
01^16 e	31	58	56	.098	12.40	01^16 f	47	55	47	.032	21.30
01^17 e	33	55	51	.093	12.80	01^17 f	29	36	46	.279	7.40
01^18 e	29	50	36	.021	26.80	01^18 f	32	55	51	.068	14.70
01^19 e	22	51	47	.020	28.20	01^19 f	30	54	42	.014	33.00

Tableau 15B

$^{13}C^{16}O_2$: Some Characteristics of $\Pi-\Pi$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
01^11 e	44	59	53	0.991	4.6	01^11 f	43	62	66	0.557	6.2
01^12 e	34	54	44	1.000	4.6	01^12 f	33	63	47	0.847	5.1
01^13 e	27	47	41	0.452	6.9	01^13 f	27	50	48	0.648	5.2
01^14 e	29	48	38	0.077	16.6	01^14 f	27	49	53	0.095	18.4
01^15 e	29	55	39	0.027	21.4	01^15 f	36	50	54	0.054	18.2
01^16 e	28	48	48	0.022	30.7	01^16 f	26	63	29	0.043	24.0
01^17 e	31	55	63	0.019	31.4	01^17 f	24	42	52	0.016	32.7
01^18 e	20	44	46	0.011	37.2	01^18 f	15	39	35	0.055	17.1
01^19 e	15	45	35	0.003	73.0	01^19 f	15	40	36	0.002	98.6

$^{12}C^{18}O_2$: Some Characteristics of $\Pi-\Pi$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT$_V$	RMS $10^{-5}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT$_V$	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
01^11 e	56	65	67	0.686	4.6	01^11 f	36	58	62	1.000	3.6
01^12 e	55	64	64	0.183	9.1	01^12 f	35	63	53	0.944	3.7
01^13 e	28	55	41	0.034	15.1	01^13 f	28	56	50	0.217	7.4
01^14 e	31	58	48	0.044	18.2	01^14 f	28	57	47	0.039	17.3
01^15 e	27	59	39	0.020	27.5	01^15 f	32	74	64	0.022	29.2
01^16 e	25	40	42	0.029	16.4	01^16 f	26	49	45	0.064	14.7
01^17 e	37	63	47	0.018	28.1	01^17 f	27	42	38	0.033	20.2
01^18 e	30	58	46	0.020	26.4	01^18 f	32	59	41	0.015	31.6

$^{13}C^{18}O_2$: Some Characteristics of $\Pi-\Pi$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT$_V$	RMS $10^{-4}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT$_V$	RMS $10^{-4}CM^{-1}$
01^11 e	43	43	55	1.000	1.83	01^11 f	40	60	54	0.193	4.18
01^12 e	39	62	56	0.230	3.73	01^12 f	28	57	33	0.149	4.86

$^{12}C^{16}O_2$: Π-Π TRANSITIONS $01^1v_3 \rightarrow 01^1(v_3-1)$

LEVEL 01^1v_3	BAND CENTER CM^{-1} (a)	$^{B}_{01^1v_3}$ ℓ sublevels CM^{-1} (a)	$^{D}_{01^1v_3}$ ℓ sublevels $10^{-8}CM^{-1}$ (a)	$B^e - B^f$ $10^{-4}CM^{-1}$ (a)	$D^e - D^f$ $10^{-9}CM^{-1}$ (a)
01^10		0.3912548 (1)	13.602 (3)	-6.156 (2)	-0.78 (4)
	2336.632921 (7)				
01^11		0.3881904 (1)	13.567 (3)	-5.978 (2)	-0.99 (4)
	2311.701426 (8)				
01^12		0.3851287 (1)	13.539 (3)	-5.810 (2)	-1.20 (3)
	2286.30122 (1)				
01^13		0.3820697 (1)	13.510 (3)	-5.652 (2)	-1.37 (4)
	2261.93833 (3)				
01^14		0.3790139 (1)	13.480 (4)	-5.502 (2)	-1.41 (3)
	2237.11986 (1)				
01^15		0.3759612 (1)	13.455 (4)	-5.362 (2)	-1.66 (4)
	2212.35287 (4)				
01^16		0.3729122 (1)	13.429 (6)	-5.223 (2)	-1.78 (6)
	2187.64548 (2)				
01^17		0.3698672 (1)	13.404 (6)	-5.100 (2)	-1.97 (7)
	2163.00602 (4)				
01^18		0.3668264 (2)	13.369 (7)	-4.974 (2)	-2.0 (1)
	2138.44348 (8)				
01^19		0.3637899 (3)	13.32 (1)	-4.858 (3)	-2.6 (2)

$H^{e}_{01^1v_3}$ = $H^{f}_{01^1v_3}$ = CONSTANT = 0

- 0 - not significant value, constrained to zero.
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableau 16A

$^{13}C^{16}O_2$: $\Pi-\Pi$ TRANSITIONS $01^1v_3 \rightarrow 01^1(v_3-1)$

LEVEL 01^1v_3	BAND CENTER CM^{-1} (a)	$^3_{01^1v_3}$ ℓ sublevels CM^{-1} (a)	$D_{01^1v_3}$ ℓ sublevels $10^{-3}CM^{-1}$ (a)	$B^e - B^f$ $10^{-4}CM^{-1}$ (a)	$D^e - D^f$ $10^{-8}CM^{-1}$ (a)
01^10		0.3912439 (2)	13.582 (5)	-6.334 (3)	-0.082 (7)
	2271.76045 (1)				
01^11		0.3882928 (2)	13.544 (5)	-6.134 (3)	-0.104 (7)
	2248.36155 (1)				
01^12		0.3853437 (2)	13.510 (6)	-5.949 (3)	-0.127 (8)
	2224.99162 (2)				
01^13		0.3823972 (2)	13.490 (6)	-5.776 (3)	-0.141 (9)
	2201.65666 (4)				
01^14		0.3794525 (2)	13.458 (6)	-5.614 (3)	-0.16 (1)
	2178.36196 (6)				
01^15		0.3765114 (2)	13.445 (7)	-5.463 (3)	-0.20 (1)
	2155.11453 (6)				
01^16		0.3735737 (2)	13.442 (8)	-5.320 (3)	-0.23 (1)
	2131.92133 (8)				
01^17		0.3706390 (3)	13.43 (1)	-5.176 (3)	-0.22 (2)
	2108.7896 (1)				
01^18		0.3677084 (5)	13.42 (3)	-5.054 (5)	-0.28 (3)
	2085.7266 (4)				
01^19		0.364734 (1)	13.6 (1)	-4.95 (1)	-0.5 (1)

$H^e_{01^1v_3} = H^f_{01^1v_3} =$ CONSTANT = •

- • - not significant value, constrained to zero
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableau 16B

$^{12}C^{18}O_2$: $\Pi-\Pi$ TRANSITIONS $01^1v_3 \rightarrow 01^1(v_3-1)$

LEVEL 01^1v_3	BAND CENTER CM^{-1}	(a)	$B_{01^1v_3}$ f sublevels CM^{-1}	(a)	$D_{01^1v_3}$ f sublevels $10^{-8}CM^{-1}$	(a)	$B^e - B^f$ $10^{-4}CM^{-1}$	(a)	$D^e - D^f$ $10^{-9}CM^{-1}$	(a)
$01^1 0$			0.3477237	(2)	10.749	(4)	-4.943	(3)	-0.47	(6)
	2301.79939	(1)								
$01^1 1$			0.3450080	(2)	10.723	(4)	-4.821	(3)	-0.57	(6)
	2277.42791	(1)								
$01^1 2$			0.3422949	(2)	10.706	(4)	-4.703	(3)	-0.54	(6
	2253.08419	(3)								
$01^1 3$			0.3395845	(2)	10.688	(5)	-4.590	(3)	-0.47	(8
	2228.77376	(5)								
$01^1 4$			0.3368771	(2)	10.679	(6)	-4.435	(3)	-0.63	(9)
	2204.50292	(7)								
$01^1 5$			0.3341729	(2)	10.674	(6)	-4.386	(3)	-0.8	(1
	2180.27384	(4)								
$01^1 6$			0.3314713	(3)	10.636	(9)	-4.291	(3)	-1.3	(
	2156.10860	(6)								
$01^1 7$			0.3287735	(3)	10.59	(2)	-4.197	(3)	-1.2	(2
	2131.99973	(7)								
$01^1 8$			0.3260809	(4)	10.61	(2)	-4.114	(4)	-1.6	(2

$$H^e_{01^1v_3} = H^f_{01^1v_3} = \text{CONSTANT} = *$$

- * - not significant value, constrained to zero.
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableau 16C

$^{13}C^{18}O_2$: $\Pi-\Pi$ TRANSITIONS $01^1v_3 \rightarrow 01^1(v_3-1)$

LEVEL 01^1v_3	BAND CENTER CM^{-1} (a)	$B_{01^1v_3}$ f sublevels CM^{-1} (a)	$D_{01^1v_3}$ f sublevels $10^{-8}CM^{-1}$ (a)	$B^e - B^f$ $10^{-4}CM^{-1}$ (a)
01^10	2235.82547 (6)	0.347715 (1)	10.70 (3)	-5.08 (1)
01^11	2212.9836 (1)	0.345099 (1)	10.65 (3)	-4.95 (1)
01^12		0.342486 (2)	10.63 (3)	-4.82 (1)

$$D^e_{01^1v_3} - D^f_{01^1v_3} = \text{CONSTANT} = *$$

$$H^e_{01^1v_3} = H^f_{01^1v_3} = \text{CONSTANT} = *$$

- * - not significant value, constrained to zero
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableau 16D

Nous avons donc recommencé le calcul en incluant les 2 sous-groupes e et f et en déterminant :

1. les centres de bande, imposés identiques pour les transitions vibrationnelles ee et ff correspondant à la même valeur de v_3,
2. les constantes B_v^f et D_v^f des sous-niveaux f ainsi que pour chaque valeur de v_3, les différences $(B_v^e - B_v^f)$ et $(D_v^e - D_v^f)$, la différence $D_v^e - D_v^f$ étant prise nulle pour l'espèce $^{13}C^{18}O_2$.

Les résultats apparaissent dans les tableaux 16 A,B,C,D et les écarts quadratiques moyens obtenus lors des calculs pour chacune des espèces isotopiques dans les tableaux 15 A,B,C,D.

c) Ensemble Δ $02^2v_3 \rightarrow 02^2(v_3-1)$

Ce type de transitions a été observé jusqu'à des valeurs de v_3 égales à 7 pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$, seulement jusqu'à v_3 égal à 3 pour $^{12}C^{18}O_2$ et $^{13}C^{16}O_2$. Nous n'avons identifié aucune de ces transitions pour l'espèce isotopique $^{13}C^{18}O_2$. Les caractéristiques des bandes vibrationnelles observées sont fournies dans les tableaux 17 A,B,C.

Ainsi que pour l'ensemble Π, nous avons procédé en deux étapes en traitant, en premier lieu, séparément les 2 sous-ensembles e et f. Pour toutes les espèces isotopiques, nous avons constaté que les centres de bande des transitions ee et ff étaient égaux, de même étaient égales, pour un même v_3, les constantes B_v^e et B_v^f (écart inférieur à l'écart standard).

En ce qui concerne les constantes D et H, des comportements différents sont apparus pour les diverses espèces isotopiques, comme nous allons le voir :

$^{12}C^{16}O_2$

Les constantes D_v^e et D_v^f sont très différentes pour les 2 sous-niveaux e et f. La figure 16 montre la très grande va-

Transitions vibrationnelles $02^2v_3 - 02^2(v_3-1)$

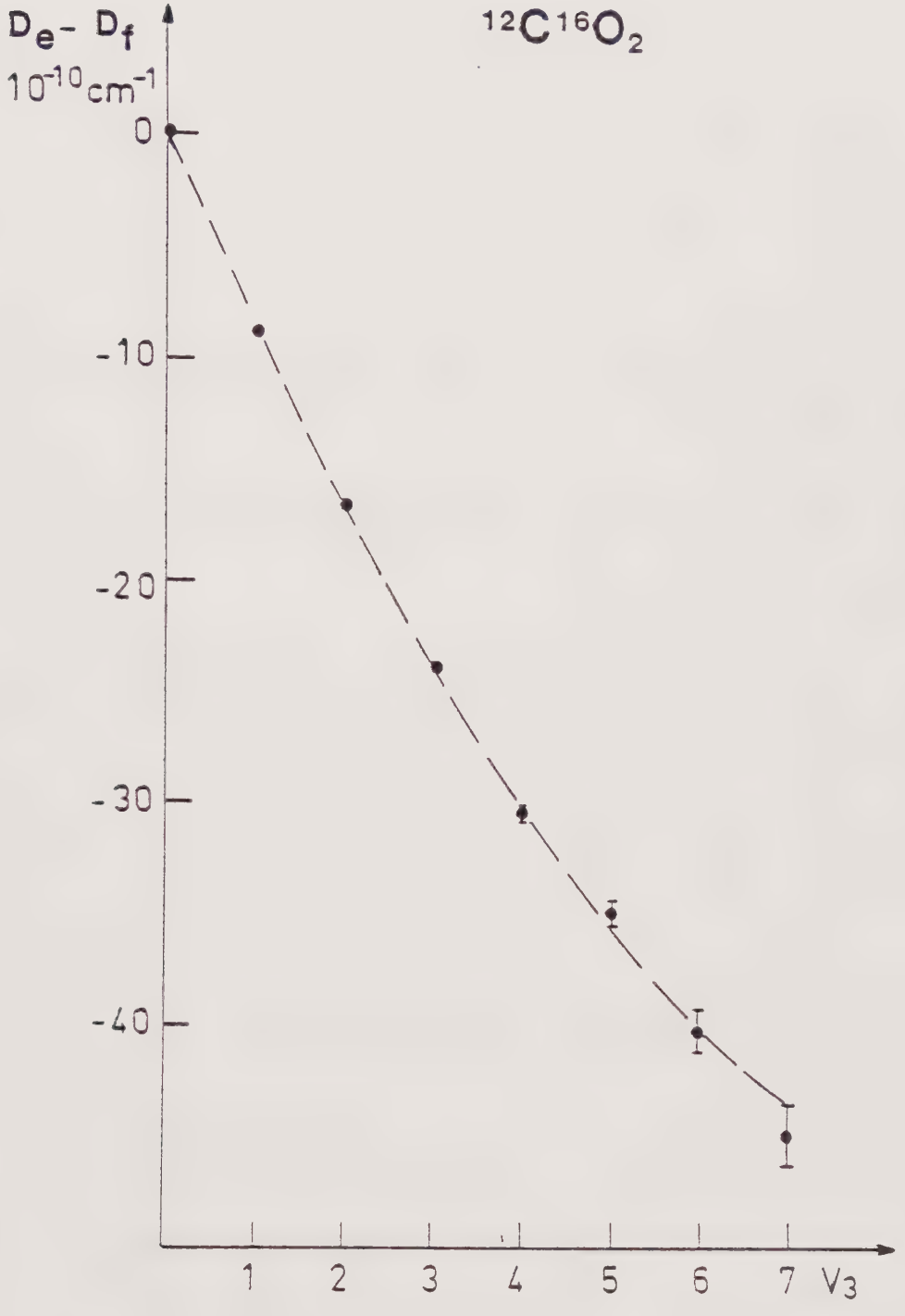


Figure 16

riation de la différence $D_v^e - D_v^f$ en fonction de v_3. Cette différence n'est cependant pas significative pour le niveau $v_3 = 0$. Elle est négative pour les autres niveaux.

Une constante H_v, la même pour tous les niveaux, est nécessaire pour le sous-ensemble e mais n'est pas significative, toujours au sens défini par ailleurs, pour le sous-groupe f.

$^{13}C^{16}O_2$

De même que pour $^{12}C^{16}O_2$ une constante H_v identique pour tous les sous-niveaux e est nécessaire ; elle est nulle pour les sous-niveaux f.

La différence $D_v^e - D_v^f$ est négative mais, contrairement au cas de $^{12}C^{16}O_2$, elle est quasi indépendante de v_3.

$^{12}C^{18}O_2$

Pour cette espèce isotopique le faible nombre de raies de J élevé nous a conduit à prendre $H^e = H^f = 0$, de même à renoncer à trouver une variation en v_3 pour D.

Nous avons cependant constaté que la différence $D^e - D^f$ était significative mais contrairement à ce que nous avons trouvé pour $^{12}C^{16}O_2$ et $^{13}C^{16}O_2$, positive.

Ce fait est en accord avec les calculs théoriques de Chédin concernant cette espèce isotopique pour laquelle il n'existe pas d'autres mesures expérimentales.

Utilisant ces premiers résultats, nous avons fait un nouveau calcul englobant les 2 sous-ensembles et en imposant, pour toutes les espèces isotopiques :

- un même centre de bande pour les transitions ee et ff,
- une même constante B_v pour les 2 sous-niveaux e et f,
- une constante H_v^e identique pour tous les sous-niveaux e. (Cette constante a été prise nulle pour $^{12}C^{18}O_2$).

Tableau 17A

$^{12}C^{16}O_2$: Some Characteristics of $\Delta-\Delta$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3 = 1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta V_3 = 1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
02^20 1 e	40	55	62	0.983	4.11	02^20 1 f	38	55	61	1.000	4.01
02^20 2 e	29	51	41	0.330	6.20	02^20 2 f	33	54	50	0.386	5.87
02^20 3 e	26	48	38	0.054	16.30	02^20 3 f	32	55	55	0.091	11.10
02^20 4 e	33	55	43	0.050	16.30	02^20 4 f	25	54	32	0.089	12.20
02^20 5 e	24	58	44	0.006	46.70	02^20 5 f	24	55	67	0.005	50.40
02^20 6 e	24	51	39	0.002	81.70	02^20 6 f	22	56	32	0.011	32.70
02^20 7 e	18	52	46	0.002	71.40	02^20 7 f	19	45	45	0.004	54.20

$^{13}C^{16}O_2$: Some Characteristics of $\Delta-\Delta$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-4}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-4}CM^{-1}$
$02^21\ e$	29	50	52	1.000	1.3	$02^21\ f$	31	69	55	0.580	1.65
$02^22\ e$	28	41	45	0.057	5,57	$02^22\ f$	28	50	46	0.126	3.54
$02^23\ e$	17	38	36	0.013	12.4	$02^23\ f$	12	35	43	0.066	5.21

$^{12}C^{18}O_2$: Some Characteristics of $\Delta-\Delta$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-4}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta V_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_V	RMS $10^{-4}CM^{-1}$
$02^21\ e$	24	50	54	1.000	4.39	$02^21\ f$	34	53	55	0.695	4.41
$02^22\ e$	13	27	33	0.799	4.61	$02^22\ f$	17	36	36	0.799	4.22
$02^23\ e$	17	36	32	0,097	12.3	$02^23\ f$	16	43	39	0.045	18.9

$^{12}C^{16}O_2$: $\Delta - \Delta$ TRANSITIONS $O2^2V_3 \rightarrow O2^2(V_3-1)$

LEVEL $O2^2V_3$	BAND CENTER CM^{-1} (a)	$B_{O2^2V_3}$ e, f sublevels CM^{-1} (a)	$D_{O2^2V_3}$ f sublevels $10^{-8}CM^{-1}$ (a)	$D^e - D^f$ $10^{-9}CM^{-1}$ (a)
$O2^20$		0.3916673 (1)	13.801 (5)	*
	2324.14118 (1)			
$O2^21$		0.3886367 (1)	13.740 (5)	-0.870 (3)
	2299.24037 (2)			
$O2^22$		0.3856074 (1)	13.688 (5)	-1.659 (9)
	2274.37247 (4)			
$O2^23$		0.3825800 (2)	13.645 (5)	-2.40 (2)
	2249.54400 (4)			
$O2^24$		0.3795549 (2)	13.604 (6)	-3.03 (3)
	2224.7623 (1)			
$O2^25$		0.3765322 (3)	13.550 (8)	-3.49 (6)
	2200.0347 (1)			
$O2^26$		0.3735125 (4)	13.51 (1)	-4.0 (1)
	2175.3693 (2)			
$O2^27$		0.3704972 (7)	13.47 (3)	-4.5 (1)

$H^e_{O2^2V_3}$ = CONSTANT = -2.27 (9) 10^{-13} CM^{-1}

$H^f_{O2^2V_3}$ = CONSTANT = *

- * - not significant value, constrained to zero.
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableau 18A

$^{13}C^{16}O_2$ Δ-Δ TRANSITIONS $02^2V_3 \rightarrow 02^2(V_3-1)$

LEVEL 02^2V_3	BAND CENTER CM^{-1} (a)	$B_{02^2V_3}$ e, f sublevels CM^{-1} (a)	$D_{02^2V_3}$ f sublevels $10^{-8}CM^{-1}$ (a)	$D^e - D^f$ $10^{-8}CM^{-1}$ (a)
02^20		0.391609 (1)	13.75 (3)	-0.97 (3)
	2260.05003 (4)			
02^21		0.388694 (1)	13.71 (3)	-1.00 (8)
	2236.6800 (1)			
02^22		0.385780 (1)	13.69 (3)	-1.01 (8)
	2213.3403 (3)			
02^23		0.382866 (1)	13.56 (5)	-0.98 (9)

$H^e_{02^2V_3}$ = CONSTANT = -0.24 (3) $10^{-11}CM^{-1}$

$H^f_{02^2V_3}$ = CONSTANT = *

- * - not significant value, constrained to zero
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal

Tableau 18B

$^{12}C^{18}O_2$

$\Delta-\Delta$ TRANSITIONS $O2^2V_3 \rightarrow O2^2(V_3-1)$

LEVEL $O2^2V_3$	BAND CENTER CM^{-1} (a)	$B_{O2^2V_3}$ e, f sublevels CM^{-1} (a)
$O2^20$		0.348127 (2)
	2289.56852 (9)	
$O2^21$		0.345437 (2)
	2265.2250 (1)	
$O2^22$		0.342748 (2)
	2240.9098 (4)	
$O2^23$		0.340061 (2)

$D^f_{O2^2V_3}$ = CONSTANT = 10.83 (5) $10^{-8} CM^{-1}$

$D^e_{O2^2V_3} - D^f_{O2^2V_3}$ = CONSTANT = 0.28 (6) $10^{-8} CM^{-1}$

$H^e_{O2^2V_3} = H^f_{O2^2V_3}$ = CONSTANT = *

- * - not significant value, constrained to zero
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableau 18C

$^{12}C^{16}O_2$

Some Characteristics of $\Phi-\Phi$ Vibrational Transitions

TRANSITIONS $\Delta V_3 = 1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT$_V$	RMS 10^{-4}CM^{-1}
03^31	56	47	68	1.000	1.25
03^32	44	55	60	0.630	1.44
03^33	66	69	68	0.023	8.42
03^34	59	46	65	0.013	11.20
03^35	48	49	43	0.009	13.20

$\Phi-\Phi$ TRANSITIONS $03^3V_3 \rightarrow 03^3(V_3-1)$

LEVEL 03^3V_3	BAND CENTER CM^{-1}	(a)	$B_{03^3V_3}$ CM^{-1}	(a)	$D_{03^3V_3}$ 10^{-8}CM^{-1}	(a)
03^30			0.3923787	(5)	14.03	(1)
	2311.66809	(3)				
03^31			0.3893768	(5)	13.91	(1)
	2286.80011	(4)				
03^32			0.3863747	(5)	13.81	(1)
	2261.9664	(2)				
03^33			0.3833730	(5)	13.70	(1)
	2237.1737	(4)				
03^34			0.380373	(8)	13.60	(2)
	2212.4299	(4)				
03^35			0.377376	(1)	13.54	(6)

$H_{03^3V_3}$ = CONSTANT = *

- * - not significant value, constrained to zero.
- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableaux 19 et 20

Seules, les constantes de distorsion centrifuge D_v sont différentes pour les deux sous-groupes e et f :

- pour $^{13}C^{16}O_2$: elles varient d'un niveau à l'autre ainsi que les différences $D_v^e - D_v^f$.

- pour $^{12}C^{16}O_2$: il en est de même; toutefois, la quantité $D_v^e - D_v^f$ a été prise nulle pour le niveau 02^20.

- pour $^{12}C^{18}O_2$: on calcule une constante D_v^f identique pour tous les sous-niveaux f. La différence $D_v^f - D_v^e$ est aussi identique pour tous les niveaux.

Les résultats de ces calculs apparaissent dans les tableaux 18 A,B,C et les écarts quadratiques moyens par transition dans les tableaux 17 A,B,C. Les nombres d'onde observés et calculés sont donnés dans les tables de fréquences I, II, III.

d) Ensemble ϕ $03^3v_3 - 03^3(v_3-1)$

Nous n'avons pas observé de transitions de type ϕ pour les espèces isotopiques autres que $^{12}C^{16}O_2$; pour celle-ci, nous avons étalonné les transitions jusqu'à la valeur $v_3 = 5$. Pour ces transitions vibrationnelles, la dégénérescence n'est pas levée entre les sous-niveaux e et f. Les bandes que nous avons observées contiennent ainsi toutes les raies correspondant à toutes les valeurs de J. Nous avons donc fait un simple calcul pour lequel la constante H a été prise nulle car non significative.

Les caractéristiques de chaque transition sont données dans le tableau 19 et les résultats concernant les constantes spectroscopiques effectives dans le tableau 20. Les nombres d'onde observés et calculés apparaissent dans la table I.

e) Ensembles de dyades Σ_I et Σ_{II}

Nous n'avons observé ces transitions mettant en jeu des niveaux en résonance de Fermi que pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$ et seulement jusqu'à $v_3 = 4$. Les caractéristiques de ces transitions sont rassemblées dans le tableau 21. Nous avons traité chacun des ensembles Σ_I et Σ_{II} séparément. Nous avons constaté qu'une constante H_v était nécessaire, pour chacun des ensembles, pour reproduire au mieux les nombres d'onde expérimentaux. Les résultats apparaissent dans le tableau 22.

f) Ensembles de dyades Π_I et Π_{II}

Pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$, nous avons observé des transitions de ce type jusqu'à $v_3 = 2$ (tableau 23).

Chacun des deux sous-groupes e et f des deux ensembles a été traité séparément. Nous avons ainsi constaté que seuls les centres de bande pouvaient être considérés comme identiques pour les sous-groupes e et f des deux ensembles. Pour chaque ensemble, nous avons donc recommencé le calcul en imposant un même centre de bande pour les deux sous-groupes e et f et en calculant B^f et B^e-B^f, D^f et D^e-D^f. Il n'a pas été nécessaire d'introduire une constante H_v.

Les caractéristiques des transitions observées ainsi que les résultats sont donnés respectivement dans les tableaux 23 et 24.

Remarque

On peut voir sur le tableau 24 que les différences D^e-D^f que nous donnons ne sont pas, contrairement à nos habitudes, significatives. Nous avons malgré tout tenu à les faire figurer dans le calcul car l'adoption d'une différence D^e-D^f constante quel que soit v_3 perturbait gravement les valeurs des constantes D^f en particulier. Les valeurs obtenues étaient différentes de celles déterminées lors du calcul des constantes du sous-ensemble f seul.

$^{12}C^{16}O_2$

Some Characteristics of $\Sigma-\Sigma$ dyads:

$[(10^0v_3, 02^0v_3) \rightarrow (10^0(v_3-1), 02^0(v_3-1))]$ I et II

TRANSITIONS $\Delta v_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_v	RMS $10^{-5}CM^{-1}$
$(10^01)_I$	47	64	68	1.000	4.3
$(10^02)_I$	43	67	69	0.320	7.3
$(10^03)_I$	32	52	58	0.102	21.7
$(10^04)_I$	36	65	43	0.042	23.4
$(10^01)_{II}$	51	72	68	1.000	6.1
$(10^02)_{II}$	51	71	71	0.178	15.7
$(10^03)_{II}$	34	64	36	0.202	15.0
$(10^04)_{II}$	34	63	55	0.173	12.7

Tableau 21

$^{12}C^{16}O_2$

$\Sigma - \Sigma$ DYADS $\left[(10^0 v_3, 02^0 v_3) \rightarrow (10^0(v_3-1), 02^0(v_3-1))\right]$ I ou II

LEVEL $(10^0 v_3, 02^0 v_3)$	BAND CENTER CM^{-1} (a)	B_{v_3} CM^{-1} (a)	D_{v_3} $10^{-8} CM^{-1}$ (a)
$(10^0 0, 02^0 0)$ I		0.3901897 (3)	11.53 (1)
	2326.59816 (1)		
$(10^0 1, 02^0 1)$ I		0.3870640 (3)	11.46 (2)
	2301.90868 (3)		
$(10^0 2, 02^0 2)$ I		0.3839358 (3)	11.41 (2)
	2277.26152 (5)		
$(10^0 3, 02^0 3)$ I		0.3808075 (3)	11.40 (2)
	2252.66238 (7)		
$(10^0 4, 02^0 4)$ I		0.3776791 (4)	11.39 (2)
$(10^0 0, 02^0 0)$ II		0.3904819 (4)	15.68 (2)
	2327.43301 (2)		
$(10^0 1, 02^0 1)$ II		0.3875028 (4)	15.72 (2)
	2302.37191 (4)		
$(10^0 2, 02^0 2)$ II		0.3845291 (4)	15.76 (2)
	2277.33879 (4)		
$(10^0 3, 02^0 3)$ II		0.3815600 (4)	15.77 (2)
	2252.34191 (5)		
$(10^0 4, 02^0 4)$ II		0.3785956 (4)	15.77 (2)

$H_{(10^0 v_3, 02^0 v_3)\ I}$ = CONSTANT = 0.25 (2) $10^{-12} CM^{-1}$

$H_{(10^0 v_3, 02^0 v_3)\ II}$ = CONSTANT = 0.17 (2) $10^{-12} CM^{-1}$

- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Tableau 22

Tableau 23

$^{12}C^{16}O_2$ Some Characteristics of $\Pi-\Pi$ dyads: $[(11^1\nu_3, 03^1\nu_3) \leftrightarrow (11^1(\nu_3-1), 03^1(\nu_3-1))]$ I et II

TRANSITIONS $\Delta\nu_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_ν	RMS $10^{-4}CM^{-1}$	TRANSITIONS $\Delta\nu_3=1$ UPPER LEVEL	NUMBER of LINES	J MAX P	J MAX R	WT_ν	RMS $10^{-4}CM^{-1}$
$(11^11)_I$ e	29	51	51	1.000	1.8	$(11^11)_I$ f	35	52	70	0.907	1.8
$(11^12)_I$ e	31	54	54	0.206	3.9	$(11^12)_I$ f	27	59	35	0.364	3.0
$(11^11)_{II}$ e	32	49	49	0.637	2.6	$(11^11)_{II}$ f	40	58	66	0.787	2.3
$(11^12)_{II}$ e	40	64	54	1.000	2.0	$(11^12)_{II}$ f	33	63	51	0.523	2.8

Tableau 24

$^{12}C^{16}O_2$: $\Pi-\Pi$ DYADS $\left[(11^1\nu_3, 03^1\nu_3) \rightarrow (11^1(\nu_3-1), 03^3(\nu_3-1))\right]$ I ou II

LEVEL $(11^1\nu_3, 03^1\nu_3)$	BAND CENTER CM^{-1} (a)	B_{ν_3} f sublevel CM^{-1} (a)	D_{ν_3} f sublevel $10^{-8}CM^{-1}$ (a)	$B^e - B^f$ $10^{-4}CM^{-1}$ (a)	$D^e - D^f$ $10^{-8}CM^{-1}$ (a)
$(11^1 0, 03^1 0)$ I		0.391338 (1)	12.29 (4)	-9.31 (2)	0.14 (5)
	2313.77311 (5)				
$(11^1 1, 03^1 1)$ I		0.388239 (1)	12.19 (4)	-8.76 (2)	0.08 (5)
	2289.07767 (9)				
$(11^1 2, 03^1 2)$ I		0.385140 (1)	12.12 (4)	-8.26 (2)	0.06 (5)
$(11^1 0, 03^1 0)$ II		0.391691 (1)	15.59 (3)	-9.51 (1)	-0.90 (4)
	2315.23520 (6)				
$(11^1 1, 03^1 1)$ II		0.388706 (1)	15.58 (3)	-9.28 (1)	-1.04 (4)
	2290.25400 (6)				
$(11^1 2, 03^1 2)$ II		0.385725 (1)	15.59 (3)	-9.11 (1)	-0.97 (4)

- (a) - Standard Deviation in units of the last decimal.

Il faut souligner que ces transitions ont lieu entre des niveaux très perturbés par une forte résonance de Fermi. Cela permet de penser que la représentation polynomiale en m utilisée pour les deux sous-groupes e et f (calcul en σ, B, D, H) ne peut rendre compte qu'imparfaitement des fréquences des raies de vibration-rotation (voir la discussion plus loin).

3. CONCLUSION, DISCUSSION

a) Comparaison des résultats avec ceux des différents auteurs

Pour conclure cette partie exclusivement expérimentale de notre travail, nous présentons (figure 17), les écarts quadratiques moyens réduits (multipliés par $(WT_v)^{1/2}$ où WT_v est le poids, défini plus haut, d'une transition vibrationnelle donnée), pour chacun des ensembles de transitions étudiés, ceci pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$. Cette représentation montre que les poids utilisés sont convenables et donne une bonne idée de la précision avec laquelle nous reproduisons les nombres d'onde.

Dans la mesure où certaines des fréquences que nous présentons pourraient être utilisées pour des étalonnages, nous avons calculé la valeur de l'incertitude absolue sur la reproduction des nombres d'onde. Celle-ci est obtenue [30] par une combinaison statistique :

- des incertitudes sur les nombres d'onde standards,
- de l'estimation des erreurs systématiques,
- de trois fois les écarts quadratiques moyens obtenus pour la transition considérée.

Par exemple, pour la transition $00^0 2 \rightarrow 00^0 1$, l'incertitude absolue est donnée par :

$$([(8.10^{-5})^2 + (2,3.10^{-5})^2 + (3\times(1,3.10^{-5}))^2]^{1/2} \text{ soit } 10^{-4} \text{ cm}^{-1}).$$

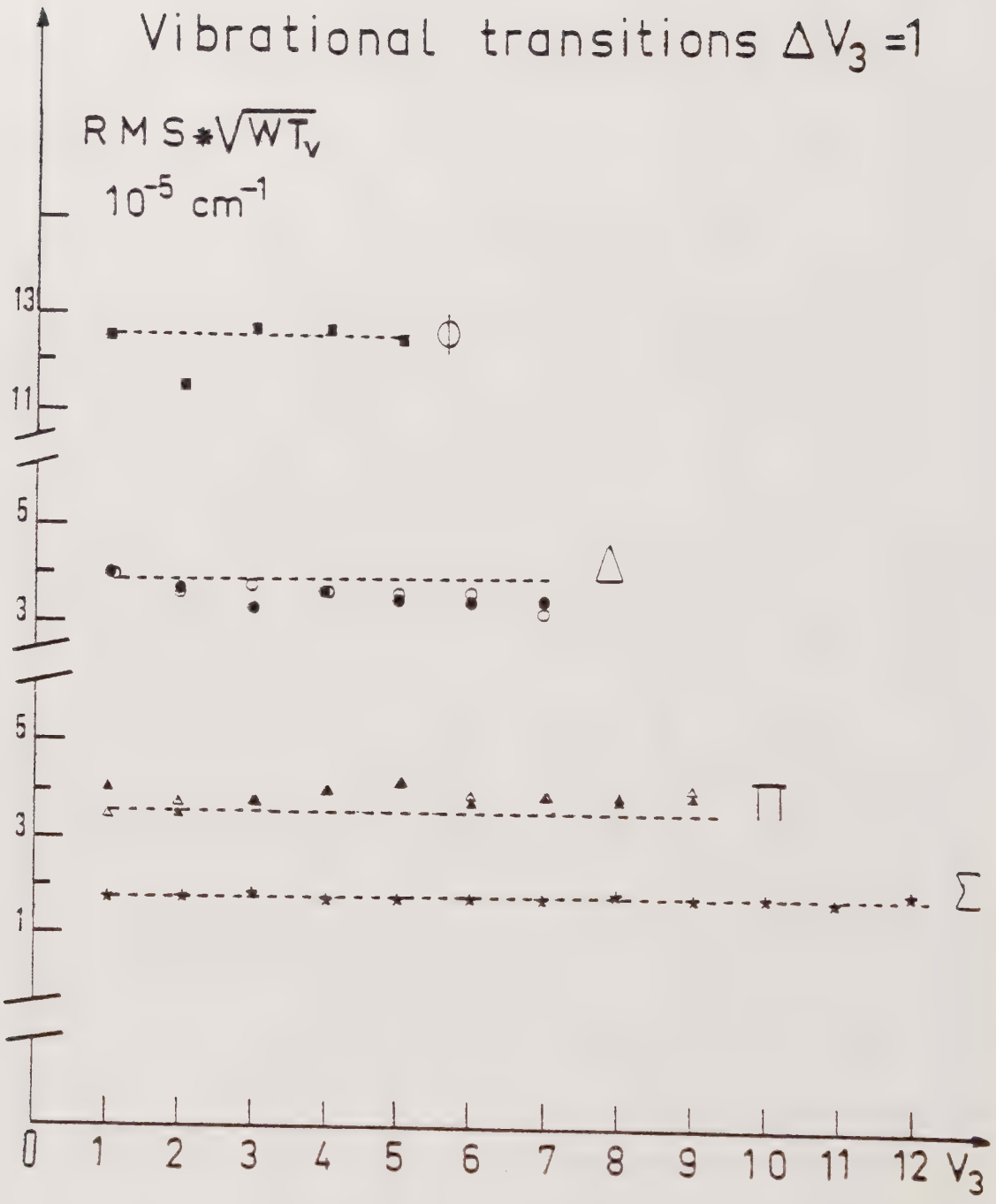

Vibrational transitions $\Delta V_3 = 1$
RMS $*\sqrt{WT_v}$
10^{-5} cm^{-1}
13
11
5
3
5
3
1
Φ
Δ
Π
Σ
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 V_3

Figure 17

Nous aimerions présenter ici une liste comparative des constantes effectives obtenues pour plusieurs niveaux vibrationnels par différents auteurs (depuis 1976), à partir de l'étude en absorption de transitions très variées mettant en jeu, soit comme niveau supérieur, soit comme niveau inférieur, quelques uns de ceux que nous avons étudiés. Les tableaux 25 A,B,C regroupent ces résultats pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$; il y est précisé à partir de quel type de transitions les constantes ont été déterminées. Dans le cas où les auteurs ont présenté plusieurs types de résultats, nous avons choisi d'inclure dans les tableaux uniquement ceux obtenus sans aucune forme de contrainte.

Ainsi qu'il fallait s'y attendre, les comparaisons directes demeurent difficiles en raison de l'absence ou de la présence d'une constante H_v (voir annexe). On peut cependant constater que les résultats que nous présentons sont, en moyenne, pour les constantes B_v plus précises d'au moins un ordre de grandeur, sauf bien sûr celles correspondant aux mesures lasers. Pour les constantes D_v, le gain en précision est de l'ordre de 1 ou 2 ordres de grandeur suivant les niveaux. Dans la plupart des cas, nous sommes les seuls à avoir déterminé la valeur des constantes H_v.

Les tableaux 26 et 27 concernent les espèces isotopiques $^{13}C^{16}O_2$ et $^{12}C^{18}O_2$ où bien sûr les mesures, soit en absorption, soit en émission, sont plus rares. A ce sujet, il est regrettable que Mc Cubbin, qui a fait un excellent travail sur $^{13}C^{16}O_2$ [31] n'ait donné aucune valeur expérimentale pour les constantes spectroscopiques.

Dans tous les cas où une comparaison directe est possible, on peut constater que nous sommes en très bon accord avec les auteurs dans la limite de leur précision.

Tableau 25A

NIVEAU	B CM^{-1}	D 10^{-8} CM^{-1}	H $10^{-13}CM^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
00^00	0.3902193 (5)	13.36 (1)	–	$(30^01,06^01)_{I,II,III} \rightarrow 00^00$ $00^03 \rightarrow 00^00$	J.P. Maillard, M. Cuisenier, Ph. Arcas, E. Arie C. Amiot, Canad. J. of Physics Vol 58 N°11 (1980)
00^00	0.3902202 (3)	13.37 (8)	0.39 (5)	$00^0\text{1}^* \rightarrow 00^00$	J. Dupré-Maquaire, P. Pinson J. Mol. Spectrosc. 62, 181, (1976)
00^00	0.3902182 (2)	13.334 (4)	0.4 (1)	$00^0\text{1}^* \rightarrow 00^00$	A. Baldacci, V. Malathy Devi, Da Wun Chen, K.N. Rao, B. Fridovich J. Mol. Spectrosc., 70, 143-159 (1978)
00^00	0.3902189 (2)	13.328 (3)	–	$00^01 \rightarrow 00^00$	G. Guelachvili J. Mol. Spectrosc 79, 72-83 (1980)
00^00	0.390217 (2)	13.31 (2)	–	$01^10 \rightarrow 00^00$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila J. Mol. Spectrosc. 79, 236-253 (1980)
00^00	0.39021894 (2)	13.3373 (4)	0.155 (1)	$00^0\text{1}^* \rightarrow 00^00$	A. Pine, G. Guelachvili J. Mol. Spectrosc. 79, 84-89 (1980)
00^00	0.3902189 (2)	13.339 (3)	–	$01^10 \rightarrow 00^00$	J. Kauppinen, K. Jolma, V.-M. Horneman Applied Optics Vol 21, N°18 (1982)
00^00	0.39021903 (7)	13.335 (2)	0.13 (2)	$00^01 \rightarrow 00^00$	PRESENT TRAVAIL

- *- Les valeurs des constantes spectroscopiques de ce niveau ont été fixées;
Référence: F.R. Petersen et coll dans laser Spectroscopy, p 555, Editions R.G. Brewer, A. Mooradian (Plenum Press, 1973).

Tableau 25A

NIVEAU	B CM^{-1}	D 10^{-8} CM^{-1}	H $10^{-13}CM^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
$00^0 1$	0.3871414 (2)	13.292 (3)	–	$00^0 1 \rightarrow 00^0 0$	G. Guelachvili J. Mol. Spectrosc. 79, 72-83 (1980)
$00^0 1$	0.38714140 (1)	13.3034 (6)	0.17 (2)	$00^0 1 \rightarrow (10^0 0, 02^0 0)_{I,II}$	F.R. Petersen, D.G. Mc Donald, J.D. Cupp, B.J. Danielson: Laser Spectroscopy, Editions R.G. Brewer, A. Mooradian (Plenum Press, 1973 p.555)
$00^0 1$	0.38714148 (7)	13.300 (2)	0.13 (2)	$00^0 1 \rightarrow 00^0 0$	PRESENT TRAVAIL
$00^0 2$	0.3840664 (3)	13.256 (8)	–	$00^0 2 \rightarrow (10^0 1, 02^0 1)_{I,II}$	K.J. Siemsen et B.G. Whitford ■ Optics Comm. 22, 11, (1977)
$00^0 2$	0.38406622 (7)	13.267 (2)	0.13 (2)	$00^0 2 \rightarrow 00^0 1$	PRESENT TRAVAIL
$00^0 3$	0.3809945 (3)	13.33 (3)	1.4 (6)	$00^0 3 \rightarrow 00^0 0$	J.P. Maillard, M. Cuisenier, Ph. Arcas, E. Arie C. Amiot, Canad. J. of Physics Vol 58 N° 11 (1980)
$00^0 3$	0.381009 (7)	14.6 (7)	–	$00^0 3 \rightarrow (10^0 2, 02^0 2)_I$	■
$00^0 3$	0.38099343 (7)	13.236 (2)	0.13 (2)	$00^0 3 \rightarrow 00^0 2$	PRESENT TRAVAIL

Tableau 25A

NIVEAU	B CM^{-1}	D 10^{-8} CM^{-1}	H $10^{-13}CM^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
$(10^00)_I$	0.390187 (1)	11.1 (2)	-15.5 (5)	$(10^01,02^01)_I + (10^00,02^00)_I$	G. Guelachvili ● J. Mol. Spectrosc. 79, 72-83 (1980)
$(10^00)_I$	0.390184 (2)	11.37 (5)	–	$(10^00,02^00)_I + 01^10$ e,f	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila J. Mol. Spectrosc., 79, 236-253 (1980)
$(10^00)_I$	0.39018893 (1)	11.4592 (6)	1.91 (2)	$00^01 + (10^00,02^00)_{I,II}$	F.R. Petersen, D.G. Mc Donald, J.D. Cupp, B.J. Danielson: Laser Spectroscopy, Editions R.G. Brewer, A. Mooradian (Plenum Press, 1973 p.555)
$(10^00)_I$	0.3901897 (3)	11.53 (1)	2.5 (2)	$(10^01,02^01)_I + (10^00,02^00)_I$	PRESENT TRAVAIL
$(10^01)_I$	0.387062 (1)	11.0 (2)	-15.5 (5)	$(10^01,02^01)_I + (10^00,02^00)_I$	●
$(10^01)_I$	0.3870631 (6)	11.36 (3)	–	$00^02 + (10^01,02^01)_I$	K.J. Siemsen et B.G. Whitford ■ Optics Comm. 22, 11, (1977)
$(10^01)_I$	0.3870634 (9)	11.42 (2)	–	$(10^01,02^01)_I + (10^00,02^00)_I^*$	A. Baldacci, V. Malathy Devi, Da Wun Chen, K.N. Rao, B. Fridovich J. Mol. Spectrosc., 70, 143-159 (1978)
$(10^01)_I$	0.3870640 (3)	11.46 (2)	2.5 (2)	$(10^01,02^01)_I + (10^00,02^00)_I$	PRESENT TRAVAIL
$(10^02)_I$	0.383950 (6)	12.6 (6)	–	$00^03 + (10^02,02^02)_I$	■
$(10^02)_I$	0.3839358 (3)	11.41 (2)	2.5 (2)	$(10^02,02^02)_I + (10^01,02^01)_I$	PRESENT TRAVAIL

- * - Les valeurs des constantes spectroscopiques de ce niveau ont été fixées;
Référence: F.R. Petersen et coll dans Laser Spectroscopy, p 555, Editions R.G. Brewer, A. Mooradian (Plenum Press, 1973)

Tableau 25A

NIVEAU	B CM^{-1}		D 10^{-8} CM^{-1}		H $10^{-13} CM^{-1}$		TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
$(10^00)_{II}$	0.390483	(1)	15.8	(1)	4	(3)	$(10^01,02^01)_{II} \leftarrow (10^00,02^00)_{II}$	G. Guelachvili ● J. Mol. Spectrosc., 79, 72-83 (1980)
$(10^00)_{II}$	0.390485	(2)	15.70	(6)	–		$(10^00,02^00)_{II} \leftarrow 01^10$ e,f	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila J. Mol. Spectrosc., 79, 236-253 (1980)
$(10^00)_{II}$	0.39048230	(1)	15.7161	(7)	2.3	(2)	$00^01 \leftarrow (10^00,02^00)_{I,II}$	F.R. Petersen, D.G. Mc Donald, J.D. Cupp, B.J. Danielson: Laser Spectroscopy, Editions R.G. Brewer, A. Mooradian (Plenum Press, 1973 p 555)
$(10^00)_{II}$	0.3904819	(4)	15.68	(2)	1.7	(2)	$(10^01,02^01)_{II} \leftarrow (10^00,02^00)_{II}$	PRESENT TRAVAIL
$(10^01)_{II}$	0.387504	(1)	15.8	(1)	4.	(3)	$(10^01,02^01)_{II} \leftarrow (10^00,02^00)_{II}$	●
$(10^01)_{II}$	0.3875029	(3)	15.686	(8)	–		$00^02 \leftarrow (10^01,02^01)_{II}$	K.J. Siemsen et B.G. Whitford Optics Comm., 22, 11, (1977)
$(10^01)_{II}$	0.3875046	(9)	15.79	(2)	–		$(10^01,02^01)_{II} \leftarrow (10^00,02^00)^{\star}_{II}$	A. Baldacci, V. Malathy Devi, Da Wun Chen, K.N. Rao, B. Fridovich J. Mol. Spectrosc., 70, 143-159 (1978)
$(10^01)_{II}$	0.387503	(4)	15.72	(2)	1.7	(2)	$(10^01,02^01)_{II} \leftarrow (10^00,02^00)_{II}$	PRESENT TRAVAIL

- ★ - Les valeurs des constantes spectroscopiques de ce niveau ont été fixées;
Référence: F.R. Petersen et coll dans Laser Spectroscopy, p 555, Editions R.G. Brewer, A. Mooradian (Plenum Press, 1973).

Tableau 25B

NIVEAU	B cm^{-1}	D 10^{-8} cm^{-1}	H $10^{-13} cm^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
01^10 e	0.3906394 (3)	13.535 (6)	–	$01^11 \rightarrow 01^10$	G. Guelachvili ●
f	0.3912551 (4)	13.65 (2)	0.6 (4)		J. Mol. Spectrosc., 79, 72-83 (1980)
01^10 e	0.390638 (3)	13.49 (8)	–	$02^20 \rightarrow 01^10$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila ■
f	0.391256 (2)	13.74 (5)	–		J. Mol. Spectrosc., 79, 236-253 (1980)
01^10 e	0.3906408 (5)	13.60 (2)	0.8 (2)	$01^10 \rightarrow 00^00$	■
f	0.3912574 (7)	13.70 (3)	0.9 (3)		
01^10 e	0.3906396 (4)	13.61 (3)	1.6 (5)	$(10^00,02^00)_I \rightarrow 01^10$	■
f	0.3912564 (2)	13.718 (7)	–		
01^10 e	0.3906396 (4)	13.618 (8)	–	$(10^00,02^00)_{II} \rightarrow 01^10$	■
f	0.3912564 (7)	13.73 (5)	2.1 (8)		
01^10 e	0.3906388 (2)	13.553 (3)	–	$01^10 \rightarrow 00^00$	J. Kauppinen, K. Jolma, V.-M. Horneman Applied Optics Vol 21, N°18 (1982)
f	0.3912544 (2)	13.610 (4)	–		
01^10 e	0.3906392 (1)	13.525 (3)	–	$01^11 \rightarrow 01^10$	PRESENT TRAVAIL
f	0.3912548 (1)	13.602 (3)	–		
01^11 e	0.3875929 (3)	13.480 (6)	–	$01^11 \rightarrow 01^10$	●
f	0.3881907 (4)	13.60 (2)	0.6 (4)		
01^11 e	0.387596 (1)	13.66 (8)	–	$01^11 \rightarrow (11^10,03^10)_I$	J.-P. Monchalin, M.J. Kelly, J.E. Thomas, N.A. Kurnit et A. Javan J. Mol. Spectrosc. , 64, 491-494 (1977)
f	0.388193 (1)	13.8 (1)	–		
01^11 e	0.3875927 (1)	13.468 (3)	–	$01^11 \rightarrow 01^10$	PRESENT TRAVAIL
f	0.3881904 (1)	13.567 (3)	–		

Tableau 25B

NIVEAU	B cm^{-1}		D 10^{-8} cm^{-1}		H $10^{-13} cm^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
$(11^10)^a_I$	0.390412	(1)	12.63	(5)	–	$(11^10,03^10)_I$ + 00^00 **	Ph. Arcas, E. Arie J. Mol. Spectrosc., 70, 134-142 (1978)
f	0.391344	(1)	12.45	(4)	–		
$(11^10)^a_I$	0.3904109	(9)	12.67	(4)	–	$(11^10,03^10)_I$ + $(10^00,02^00)^*_I$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila ■ J. Mol. Spectrosc., 79, 236-253 (1980)
f	0.391337	(1)	12.23	(6)	–		
$(11^10)^a_I$	0.390411	(2)	12.72	(1)	–	$(11^10,03^10)_I$ + $(10^00,02^00)^*_{II}$	■
f	0.391340	(3)	12.5	(2)	–		
$(11^10)^a_I$	0.390413	(1)	12.73	(9)	–	01^11 + $(11^10,03^10)_I$	J.-P. Monchalin, M.J. Kelly, J.E. Thomas, N.A. Kurnit et A. Javan J. Mol. Spectrosc., 64, 491-494 (1977)
f	0.391337	(1)	12.3	(1)	–		
$(11^10)^a_I$	0.390407	(1)	12.43	(4)	–	$(11^11,03^11)_I$ + $(11^10,03^10)_I$	PRESENT TRAVAIL
f	0.391338	(1)	12.29	(4)	–		
$(11^11)^a_I$	0.387369	(4)	12.7	(2)	–	$(11^11,03^11)_I$ + $(11^10,03^10)^\bullet_I$	A. Baldacci, V. Malathy Devi, Da Wun Chen, K.N. Rao, B. Fridovich J. Mol. Spectrosc. 70, 143-159 (1978)
f	0.388237	(4)	12.2	(2)	–		
$(11^11)^a_I$	0.387363	(1)	12.27	(4)	–	$(11^11,03^11)_I$ + $(11^10,03^10)_I$	PRESENT TRAVAIL
f	0.388239	(1)	12.19	(4)	–		

- Les valeurs des constantes spectroscopiques de ces niveaux ont été fixées;

-**- Référence: J. Dupré-Maquaire, P. Pinson, J. Mol. Spectrosc. 62, 181-191 (1976)

-*- Référence: F.R. Petersen et coll dans laser spectroscopy p 555, Editions R.G. Brewer, A. Mooradian (Plenum Press, 1973)

-•- Référence: J.P. Monchalin et coll, J. Mol. Spectrosc. 64, 491-494 (1977)

Tableau 25B

NIVEAU	B CM^{-1}	D 10^{-8} CM^{-1}	H $10^{-13}CM^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
$(11^10)^e_{II}$	0.3907434 (8)	14.92 (4)	–	$(11^10,03^10)_{II} + (10^00,02^00)_{II}$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila ● J. Mol. Spectrosc. , 79, 236-253 (1980)
f	0.3916909 (8)	15.6 (3)			
$(11^10)^e_{II}$	0.390746 (2)	14.77 (9)	–	$(11^11,03^11)_{II} + (11^10,03^10)_{II}$	A. Baldacci, V. Malathy Devi, Da Wun Chen, K.N. Rao, B. Fridovich, J. Mol. Spectrosc., 70, 143-159, (1978)
f	0.391691 (2)	15.58 (9)	–		
$(11^10)^e_{II}$	0.390740 (1)	14.69 (3)	–	$(11^11,03^11)_{II} + (11^10,03^10)_{II}$	PRESENT TRAVAIL
f	0.391691 (1)	15.59 (3)	–		
$(11^11)^e_{II}$	0.387781 (2)	14.5 (1)	–	$(11^11,03^11)_{II} + (11^10,03^10)_{II}$	●
f	0.388706 (3)	15.6 (1)	–		
$(11^11)^e_{II}$	0.387778 (1)	14.54 (3)	–	$(11^11,03^11)_{II} + (11^10,03^10)_{II}$	PRESENT TRAVAIL
f	0.388706 (1)	15.58 (3)	–		

Tableau 25C

NIVEAU	B CM^{-1}		D 10^{-8} CM^{-1}		H $10^{-13}CM^{-1}$		TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{16}O_2$: REFERENCES
02^20 e	0.391665	(1)	13.4	(1)	-12	(5)	$02^21 \leftarrow 02^20$	G. Guelachvili ●
f	0.391668	(1)	14.0	(1)	7	(4)		J. Mol. Spectrosc., 79, 72-83 (1980)
02^20 e	0.391666	(5)	13.87	(8)	–		$02^20 \leftarrow 01^10$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila ■
f	0.391667	(2)	13.92	(5)				J. Mol. Spectrosc., 79, 236-253 (1980)
02^20 e	0.391662	(2)	13.7	(1)	–		$(11^10,03^10)_{11} \leftarrow 02^20$	■
f	0.391688	(3)	13.9	(4)	–			
02^20 e	0.391644	(8)	13.5	(3)	–		$02^21 \leftarrow 02^20$	A. Baldacci, V. Malathy Devi, Da Wun Chen,
f	0.391644	(8)	13.4	(3)	–			K.N. Rao, B. Fridovich ▲
								J. Mol. Spectrosc. 70, 143-159 (1978)
02^20 e	0.3916673	(1)	13.801	(5)	-2.27	(9)	$02^21 \leftarrow 02^20$	PRESENT TRAVAIL
f	0.3916673	(1)	13.801	(5)	–			
02^21 e	0.388634	(1)	13.5	(1)	-12	(5)	$02^21 \leftarrow 02^20$	●
f	0.388638	(1)	13.9	(1)	7	(4)		
02^21 e	0.388612	(9)	13.3	(3)	–		$02^21 \leftarrow 02^20$	▲
f	0.388612	(9)	13.4	(4)	–			
02^21 e	0.3886367	(1)	13.653	(5)	-2.25	(9)	$02^21 \leftarrow 02^20$	PRESENT TRAVAIL
f	0.3886367	(1)	13.740	(5)	–			
03^30	0.392379	(1)	14.16	(6)	–		$03^30 \leftarrow 02^20$	■
03^30	0.3923787	(5)	14.03	(1)	–		$03^31 \leftarrow 03^30$	PRESENT TRAVAIL

Tableau 26

NIVEAU	B CM^{-1}	D 10^{-8} CM^{-1}	H $10^{-13}CM^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{13}C^{16}O_2$: REFERENCES
00^00	0.3902373 (3)	13.32 (1)	–	$00^01 \rightarrow 00^00$	G. Guelachvili ● J. Mol. Spectrosc., 79, 72-83 (1980)
00^00	0.390243 (4)	13.4 (1)	–	$01^10 \rightarrow 00^00$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila, J. Mol. Spectrosc., 79 236-253 (1980)
00^00	0.39023480 (?)	13.2934 (?)	–	$00^01 \rightarrow 00^00$	M.P. Esplin, R.J. Huppi, G.A. Vanasse ▲ Applied Optics Vol 21 N°9 (1982)
00^00	0.3902373 (1)	13.332 (5)	0.25 (?)	$00^01 \rightarrow 00^00$	PRESENT TRAVAIL
00^01	0.3872734 (3)	13.28 (1)	–	$00^01 \rightarrow 00^00$	● C. Freed, L.C. Bradley, R.G. O'Donnel IEEE J. of Quant. Electron. QE 16 1195 (1980) ▲
00^01	0.38727347 (3)	13.296 (1)	0.26 (3)	$00^01 \rightarrow (10^00,02^00)_{I,II}$	
00^01	0.38727068 (?)	13.2514 (?)	–	$00^01 \rightarrow 00^00$	
00^01	0.3872735 (1)	13.293 (5)	0.25 (?)	$00^01 \rightarrow 00^00$	PRESENT TRAVAIL
00^02	0.3843130 (6)	13.31 (6)	1. (2)	$00^02 \rightarrow (10^01,02^01)_{I,II}$	K.J. Siemsen Optics Comm. Vol 34 N°3 (1980)
00^02	0.3843141 (3)	13.39 (5)	–	$00^02 \rightarrow 00^0\overset{*}{1}$	A. Baldacci, L. Linden, V. Malathy Devi, K.N. Rao, B. Fridovich J. Mol. Spectrosc., 72, 135-142 (1978)
00^02	0.3843116 (1)	13.259 (5)	0.25 (?)	$00^02 \rightarrow 00^01$	PRESENT TRAVAIL

-★- Les valeurs des constantes spectroscopiques de ce niveau ont été fixées; Référence: C. Freed et coll, J. Mol. Spectrosc., 49, 439-453 (1974).

NIVEAU	B CM^{-1}		D 10^{-8} CM^{-1}		H $10^{-13}CM^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{13}C^{16}O_2$: REFERENCES
01^10 e	0.390612	(2)	13.6	(2)	–	$01^11 \leftarrow 01^10$	G. Guelachvili ●
f	0.391245	(2)	13.6	(2)	–		J. Mol. Spectrosc., 79, 72-83 (1980)
01^10 e	0.390616	(4)	13.6	(1)	–	$01^10 \leftarrow 00^0{}^{\star}0$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila
f	0.391248	(3)	13.78	(3)	–		J. Mol. Spectrosc., 79, 236-253 (1980)
01^10 e	0.390601	(5)	13.48	(5)	–	$01^11 \leftarrow 01^10$	A. Baldacci, L. Linden, V. Malathy Devi, ■
f	0.391236	(5)	13.64	(5)	–		K.N. Rao, B. Fridovich
							J. Mol. Spectrosc., 72, 135-142 (1978)
01^10 e	0.3906105	(2)	13.500	(5)	–	$01^11 \leftarrow 01^10$	PRESENT TRAVAIL
f	0.3912439	(2)	13.582	(5)	–		
01^11 e	0.387681	(2)	13.5	(2)	–	$01^11 \leftarrow 01^10$	●
f	0.388294	(2)	13.6	(1)	–		
01^11 e	0.387670	(5)	13.43	(5)	–	$01^11 \leftarrow 01^10$	■
f	0.388285	(5)	13.60	(5)	–		
01^11 e	0.3876806	(5)	13.56	(3)	–	$01^11 \leftarrow (11^10,03^10)_1$	F.R. Petersen, J.S. Wells, A.G. Maki, K.J. Siem-
f	0.3882945	(5)	13.66	(3)	–		Siemsen, Applied Optics Vol20, N°20 (1981)
01^11 e	0.3876794	(2)	13.440	(5)	–	$01^11 \leftarrow 01^10$	PRESENT TRAVAIL
f	0.3882928	(2)	13.544	(5)	–		

- ★- Les valeurs des constantes spectroscopiques de ce niveau ont été fixées; Référence: V. Malathy et coll, J. Mol. Spectrosc., 70, 160-162 (1978)

Tableau 26

Tableau 26

NIVEAU	B cm^{-1}		D 10^{-8} cm^{-1}		H $10^{-13} cm^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{13}C^{16}O_2$: REFERENCES
02^20 e	0.391611	(8)	12.8	(1)	–	$02^21 \leftrightarrow 02^20$	A. Baldacci, L. Linden, V. Malathy Devi, ●
f	0.391611	(8)	13.90	(8)	–		K.N. Rao, B. Fridovich
							J. Mol. Spectrosc., 72, 135-142 (1978)
02^20 e	0.391619	(5)	13.8	(2)	–	$02^20 \leftrightarrow 01^10$	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila
f	0.391613	(5)	14.0	(2)	–		J. Mol. Spectrosc. 79, 236-253 (1980)
02^20 e	0.391603	(1)	12.7	(1)	–	$02^21 \leftrightarrow 02^20$	A. Baldacci, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, ■
f	0.39160	(1)	13.8	(1)	–	$(12^21,04^21)_{1,II} \leftrightarrow 02^20$	K.N. Rao,
							J. Mol. Spectrosc., 94, 351-362 (1982)
02^20 e	0.391609	(1)	12.78	(3)	-24 (3)	$02^21 \leftrightarrow 02^20$	PRESENT TRAVAIL
f	0.391609	(1)	13.75	(3)	–		
02^21 e	0.388696	(8)	12.6	(2)	–	$02^21 \leftrightarrow 02^20$	●
f	0.388696	(8)	13.84	(8)	–		
02^21 e	0.38869	(1)	12.6	(1)	–	$02^21 \leftrightarrow 02^20$	■
f	0.38869	(1)	13.7	(1)	–		
02^21 e	0.388694	(1)	12.71	(3)	-24 (3)	$02^21 \leftrightarrow 02^20$	PRESENT TRAVAIL
f	0.388694	(1)	13.71	(3)	–		

Tableau 27

NIVEAU	B CM^{-1}	D 10^{-8} CM^{-1}	H $10^{-13}CM^{-1}$	TYPE DE TRANSITIONS ETUDIEES	$^{12}C^{18}O_2$: REFERENCES
00^00	0.34680 (1)	10.4 (2)	–	$(10^01,02^01)_{I,II} \rightarrow 00^00$ $(20^01..04^01)_{I,II,III} \rightarrow 00^00$ $00^01 \rightarrow 00^00$	R. Oberly, K.N. Rao, L.H. Jones, M. Goldblatt ■ J. Mol. Spectrosc., 40, 356-366 (1971)
00^00	0.3468173 (1)	10.544 (4)	0.28 (5)	$00^01 \rightarrow 00^00$	PRESENT TRAVAIL
00^01	0.3440900l (2)	10.5086 (4)	0.090 (8)	$00^01 \rightarrow (10^00,02^00)_{I,II}$	C. Freed, Lee C. Bradley, R.G. O'Donnel IEEE J. of Quant. Electron. QE 16 1195 (1980)
00^01	0.3440905 (1)	10.521 (4)	0.28 (5)	$00^01 \rightarrow 00^00$	PRESENT TRAVAIL
00^02	0.3413659 (5)	10.48 (6)	-0.6 (20)	$00^02 \rightarrow (10^01,02^01)_{I,II}$	K.J. Siemsen Optics Letters Vol 6 N°3 (1981)
00^02	0.3413661 (1)	10.498 (4)	0.28 (5)	$00^02 \rightarrow 00^01$	PRESENT TRAVAIL
01^10 e	0.34724 (2)	11.3 (5)	–	$(11^11,03^11)_{I,II} \rightarrow 01^10$ $(21^11..05^11)_{I,II,III} \rightarrow 01^10$	■
f	0.34775 (2)	11.1 (5)			
01^10 e	0.3472294 (2)	10.702 (4)	–	$01^11 \rightarrow 01^10$	PRESENT TRAVAIL
f	0.3477237 (2)	10.749 (4)	–		
02^20 e	0.34816 (5)	13. (3)	–	$(12^21,04^41)_{I,II} \rightarrow 02^20$	■
f	0.34808 (6)	13 (3)	–		
02^20 e	0.348127 (2)	11.11 (5)	–	$02^21 \rightarrow 02^20$	PRESENT TRAVAIL
f	0.348127 (2)	10.83 (5)			

b) Comparaisons des résultats avec les mesures lasers

Pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$, nous avons observé des transitions $\Delta v_3 = 1$ qui mettent en jeu les 3 niveaux vibrationnels qui interviennent dans les transitions lasers à 9,6 µm et 10,4 µm.

Il nous a donc semblé très intéressant, compte tenu de la très grande précision de ces mesures lasers, d'incorporer à nos calculs les différences expérimentales entre les nombres d'onde de deux raies de rovibration successives obtenues par Petersen et coll. [34] pour ces deux transitions lasers. La prise en compte de ces mesures nous permettait de coupler trois ensembles de transitions : les transitions Σ-Σ et les deux ensembles de dyades Σ_I et Σ_{II}. Nous avons donc fait un calcul de moindres carrés dans lequel figuraient simultanément les transitions Σ-Σ jusqu'à $v_3 = 4$, les deux ensembles Σ_I et Σ_{II} que nous avons observés jusqu'à $v_3 = 4$ et également, enfin, les différences expérimentales de nombres d'onde obtenues à partir des transitions lasers (figure 18). La pondération que nous avons adoptée, dans le rapport des carrés des écarts quadratiques moyens, nous a permis de trouver des valeurs des constantes spectroscopiques très voisines de celles publiées par Petersen et coll.

Or, nous avons observé que l'adoption de telles valeurs introduisait sur l'ensemble de nos transitions, une distorsion systématique de la répartition en J des écarts entre valeurs observées et calculées, que nous désignerons dans ce qui suit sous le nom de "distribution en J". Inversement, si on pondère différemment, de telle sorte que soit respectée la "distribution en J" de nos transitions $00^0v_3 \rightarrow 00^0v_3\text{-}1$, celle des valeurs expérimentales lasers est modifiée.

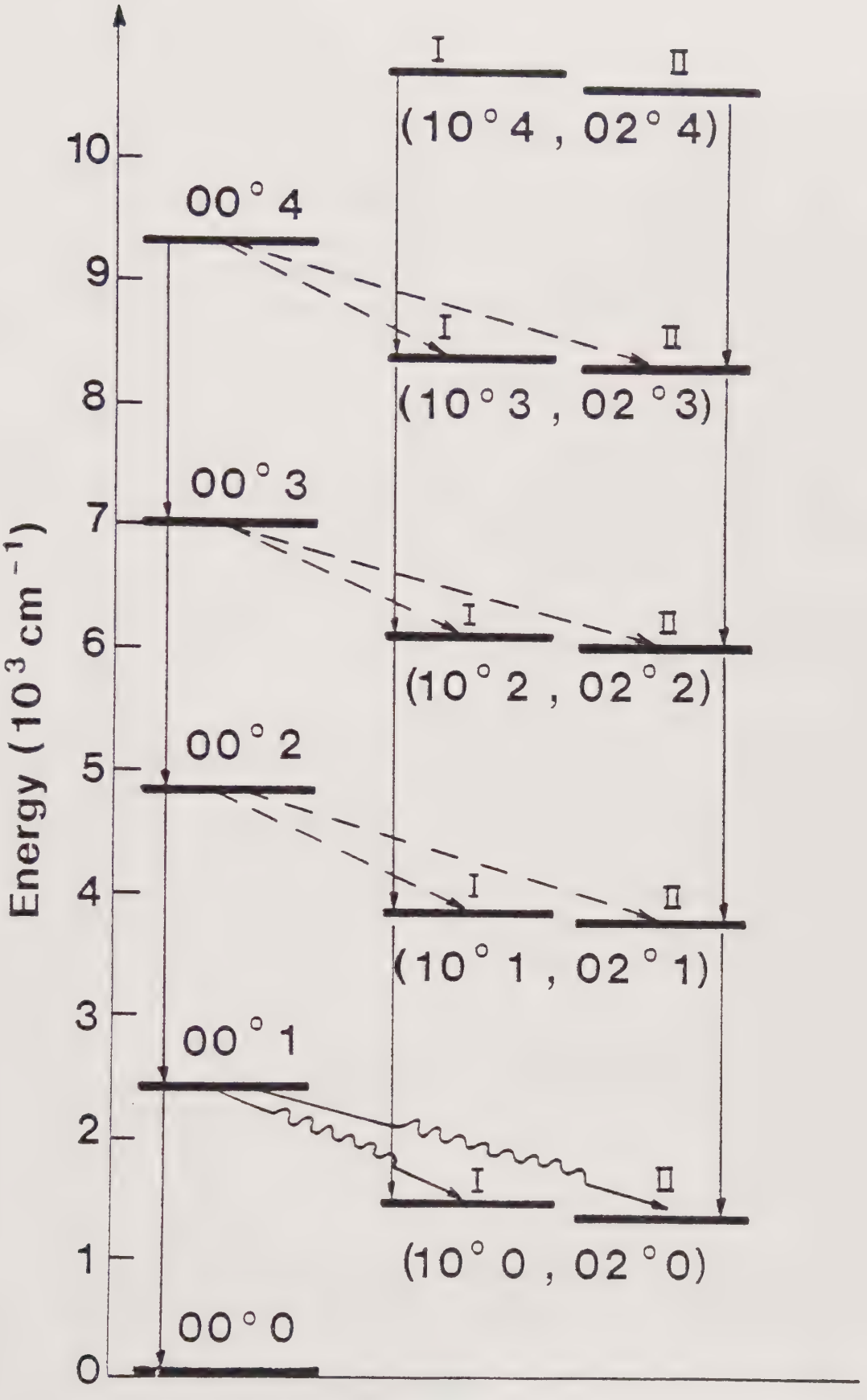

Energy (10^3 cm^{-1})
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
00°0
00°1
00°2
00°3
00°4
I
II
(10°0 , 02°0)
(10°1 , 02°1)
(10°2 , 02°2)
(10°3 , 02°3)
(10°4 , 02°4)

Figure 18

Ces observations confirment celles déjà faites lors des comparaisons avec les mesures lasers pour les constantes spectroscopiques relatives au niveau $00^0 1$. Nous avions en effet constaté que si l'accord pour la constante $B_{00^0 1}$ était bon, une légère différence apparaissait sur $D_{00^0 1}$ et $H_{00^0 1}$. Le très bon accord pour la valeur de B avait été confirmé lors d'un calcul pour la transition vibrationnelle $00^0 2 \rightarrow 00^0 1$ dans lequel nous avions fixé la valeur de B à celle trouvée par Petersen et coll. Aucune anomalie de "distribution" pour les fréquences calculées n'avait été alors constatée, ce qui n'était pas le cas si on fixait également la constante $D_{00^0 1}$; la distorsion introduite alors, était faible mais systématique.

Le désaccord sur les constantes D_v et H_v est encore plus visible si on considère les niveaux vibrationnels en résonance de Fermi (tableau 28).

$^{12}C^{16}O_2$: CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DES NIVEAUX $(10^0 0, 02^0 0)$ I et II

CM^{-1}	PETERSEN et COLL	PRESENT TRAVAIL	CM^{-1}	PETERSEN et COLL	PRESENT TRAVAIL
B_I	0.39018893 (1)	0.3901897_1 (4)	B_{II}	0.39048230 (1)	0.3904819_2 (4)
D_I	11.4952 (6)	11.53_{09} (2)	D_{II}	15.7161 (7)	15.67_{51} (2)
H_I	1.91 (2)	2.5_2 (2)	H_{II}	2.33 (2)	1.7_3 (2)

CM^{-1}	PETERSEN et COLL.	CM^{-1}	PRESENT TRAVAIL
B_I+B_{II}	0.78067724 (2)	B_I+B_{II}	0.7806776_3 (7)
D_I+D_{II}	27.211 (1)	D_I+D_{II}	27.20_2 (3)
H_I+H_{II}	4.24 (4)	H_I+H_{II}	4.2_5 (4)

- Les constantes D_I et D_{II} sont exprimées en $10^{-8} cm^{-1}$, de même que D_I+D_{II}
- Les constantes H_I et H_{II} sont exprimées en $10^{-13} cm^{-1}$, de même que H_I+H_{II}

Tableau 28

Or, si les mesures lasers sont excellentes, nous n'avons aucune raison de douter de nos propres résultats qui, bien que moins précis, se sont révélés être parfaitement cohérents pour plusieurs centaines de transitions vibrationnelles appartenant à 4 espèces isotopiques symétriques de CO_2. On peut remarquer, de surcroît, que les sommes de constantes obtenues pour les 2 composantes de la dyade ($10^0 0, 02^0 0$) par Petersen et coll. d'une part, par nous d'autre part, à partir de nos seules transitions $(10^0 v_3, 02^0 v_3) \rightarrow \left(10^0(v_3-1), 02^0(v_3-1)\right)_{I \text{ et } II}$, sont identiques dans la limite de notre précision (tableau 28).

Ces constatations nous amènent à examiner de plus près le problème de la structure rotationnelle des transitions vibrationnelles mettant en jeu des niveaux en résonance.

Considérons une transition du type $00^0 v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$; les niveaux Σ concernés ne sont impliqués dans aucune résonance, seule, agit sur eux, l'interaction de Coriolis ; donc, la perturbation que l'on peut en attendre sera un phénomène du second ordre. Si maintenant on considère les transitions lasers, il n'en est pas de même. En effet, le niveau supérieur des transitions est seulement atteint par l'interaction de Coriolis mais les niveaux inférieurs sont très fortement perturbés par la résonance de Fermi. Les constantes que l'on calcule pour les niveaux vibrationnels sont alors des constantes effectives qui doivent rendre compte de l'effet des perturbations.

En fait, le formalisme habituellement utilisé pour exprimer l'énergie rovibrationnelle des niveaux perturbés par résonance de Fermi, à savoir :

$$G_{vJ} = G_v^{0\ eff} + B^{eff} J(J+1) - D^{eff} J^2(J+1)^2 + H^{eff} J^3(J+1)^3$$

n'est qu'une approximation, qui peut devenir insuffisante pour rendre compte des énergies perturbées à un certain degré de

précision. C'est l'hypothèse à laquelle sont parvenus Freed et coll. [36] qui travaillent sur ces mêmes transitions lasers pour plusieurs espèces isotopiques de CO_2. Si tel est le cas, les constantes spectroscopiques (B,D,H et éventuellement L introduite par Freed et coll.) obtenues, sont celles qui reproduisent le mieux les mesures en compensant les "imperfections du modèle".

Dans ces conditions, on peut alors se demander dans quelle mesure il est possible d'utiliser les constantes spectroscopiques attachées à un niveau vibrationnel donné, déterminées à partir d'un certain type de transition vibrationnelle, lors d'un calcul différent de celui dont elles sont issues.

c) Calcul des fréquences des bandes lasers séquentielles

Il y a quelques années Siemsen et Whitford [35] observaient les raies de vibrorotation appartenant aux bandes séquentielles $00^0 2 \rightarrow (10^0 1)_{I \text{ et } II}$ et $00^0 3 \rightarrow (10^0 2)_I$. L'écart standard obtenu lors du calcul des constantes rotationnelles était de l'ordre de 3 MHz $\simeq 10^{-4}$ cm^{-1}. Plus tard Nereson et Flicker [37] ont observé plusieurs raies d'émission qu'ils attribuèrent aux bandes lasers séquentielles $00^0 3 \rightarrow (10^0 2)_I$ et $00^0 4 \rightarrow (10^0 3)_I$; ces raies étaient faibles et la précision estimée à 3.10^{-3} cm^{-1}. Dupré-Maquaire et Pinson [38] enfin, ont enregistré les raies des bandes vibrationnelles $00^0 v_3 \rightarrow 10^0 (v_3-1)_{II}$ pour v_3 allant de 1 à 4 ; la précision était de l'ordre de 30 MHz (10^{-3} cm^{-1}).

Il nous a semblé important de voir s'il était possible d'améliorer la précision sur les fréquences des bandes lasers séquentielles ($v_3 \geq 2$).

Compte tenu de ce que nous avons vu au paragraphe précédent, concernant ce que nous avons appelé "la distribu-

tion en J" des nombres d'onde, il n'était pas question d'utiliser directement les constantes spectroscopiques obtenues à partir de nos transitions $\Delta v_3 = 1$ pour les niveaux mis en cause. Nous avons donc décidé de rendre nos constantes effectives "au sens des transitions lasers" en incluant dans le calcul les résultats expérimentaux de Petersen et coll., conjointement avec les nôtres (figure 18).

Deux calculs successifs ont été faits ; un premier où la pondération adoptée, dite pondération 1, en raison inverse des écarts quadratiques moyens, était telle que la distribution en J de nos transitions Σ-Σ ($\Delta v_3 = 1$), était respectée [39] ; un second, où cette fois, c'est la distribution en J des différences expérimentales lasers qui l'était (pondération en raison inverse du carré des écarts quadratiques moyens : pondération 2).

Dans les deux cas, les constantes rotationnelles obtenues pour les dyades de Fermi sont au moins dix fois plus précises que celles obtenues antérieurement [35].

Pour calculer les fréquences des transitions lasers, il était indispensable de connaitre l'énergie vibrationnelle des niveaux en cause. Celle des niveaux supérieurs Σ nous était donnée directement par nos mesures mais l'énergie des niveaux en résonance de Fermi était rapportée à celle des niveaux $(10^00)_{I \text{ et } II}$.

Nous avons donc calculé les centres de bande des transitions $00^01 \rightarrow (1^00)_{I \text{ et } II}$ en utilisant nos constantes rotationnelles ainsi que les fréquences absolues des raies de référence {R(30) et R(10)}[34]. Nous en avons déduit l'énergie vibrationnelle absolue des niveaux $(10^00)_{I \text{ et } II}$ et de là celle des niveaux supérieurs. Les incertitudes absolues, pour chaque centre de bande, ont été obtenues par combinaison sta-

tistique des incertitudes sur les niveaux vibrationnels concernés. Pour chaque niveau, cette incertitude est définie par la somme quadratique de l'incertitude sur l'énergie vibrationnelle des niveaux de référence $00^0 1$ et $(10^0 0)_{I \text{ et } II}$ et trois fois l'écart standard sur l'énergie vibrationnelle des niveaux étudiés. Ces calculs ont été faits à partir des constantes obtenues pour les deux jeux de pondération.

Sur la figure 19 on voit que, pour les transitions $00^0 1 \rightarrow (10^0 0)_{I \text{ et } II}$, les différences entre les nombres d'onde calculés à partir des mesures expérimentales lasers et ceux calculés à partir des constantes obtenues lors du traitement "pondération 1" sont inférieures, dans la zone correspondant au domaine de mesures, à 2.10^{-5} cm^{-1}, c'est-à-dire de l'ordre du plus petit écart quadratique moyen que nous ayons obtenu sur une transition vibrationnelle ($1,8.10^{-5}$ cm^{-1}). En dehors de la zone de mesures, les écarts ne dépassent pas 10^{-4} cm^{-1}. Si maintenant on se réfère au traitement dit "pondération 2", les différences sont inférieures à la précision absolue donnée par Petersen et coll.

Le tableau 29 présente les résultats obtenus au terme du calcul dit"pondération 2". Il montre que les centres de bande des transitions $00^0 1 \rightarrow (10^0 0)_{I \text{ et } II}$ sont environ 3 fois moins précis que ceux de Petersen et coll. mais en bon accord avec les siens dans la limite de sa précision absolue soit 4.10^{-6} cm^{-1}.

Pour les bandes séquentielles, les comparaisons entre les fréquences calculées à partir des mesures expérimentales de Siemsen et coll. et celles obtenues à partir du traitement dit "pondération 2" sont montrées figures 20A et 20B.

On peut constater un très bon accord dans toute la zone où des mesures lasers ont pu être faites mais une différence qui dépasse 4.10^{-3} cm^{-1} pour les valeurs extrapolées

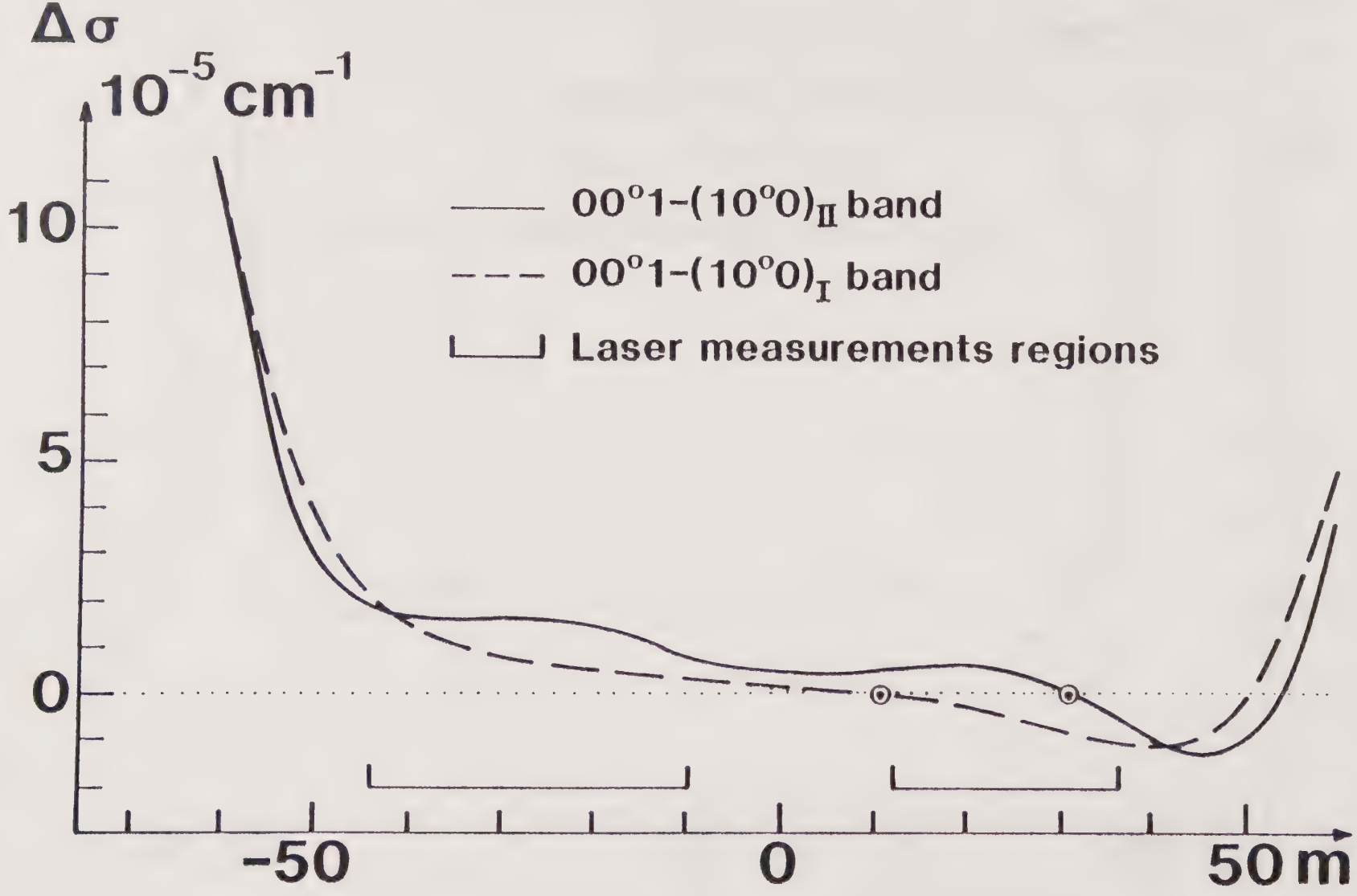

Δσ
10^{-5} cm^{-1}
10
5
0
$00^{o}1$-$(10^{o}0)_{II}$ band
$00^{o}1$-$(10^{o}0)_{I}$ band
Laser measurements regions
-50
0
50 m

Figure 19

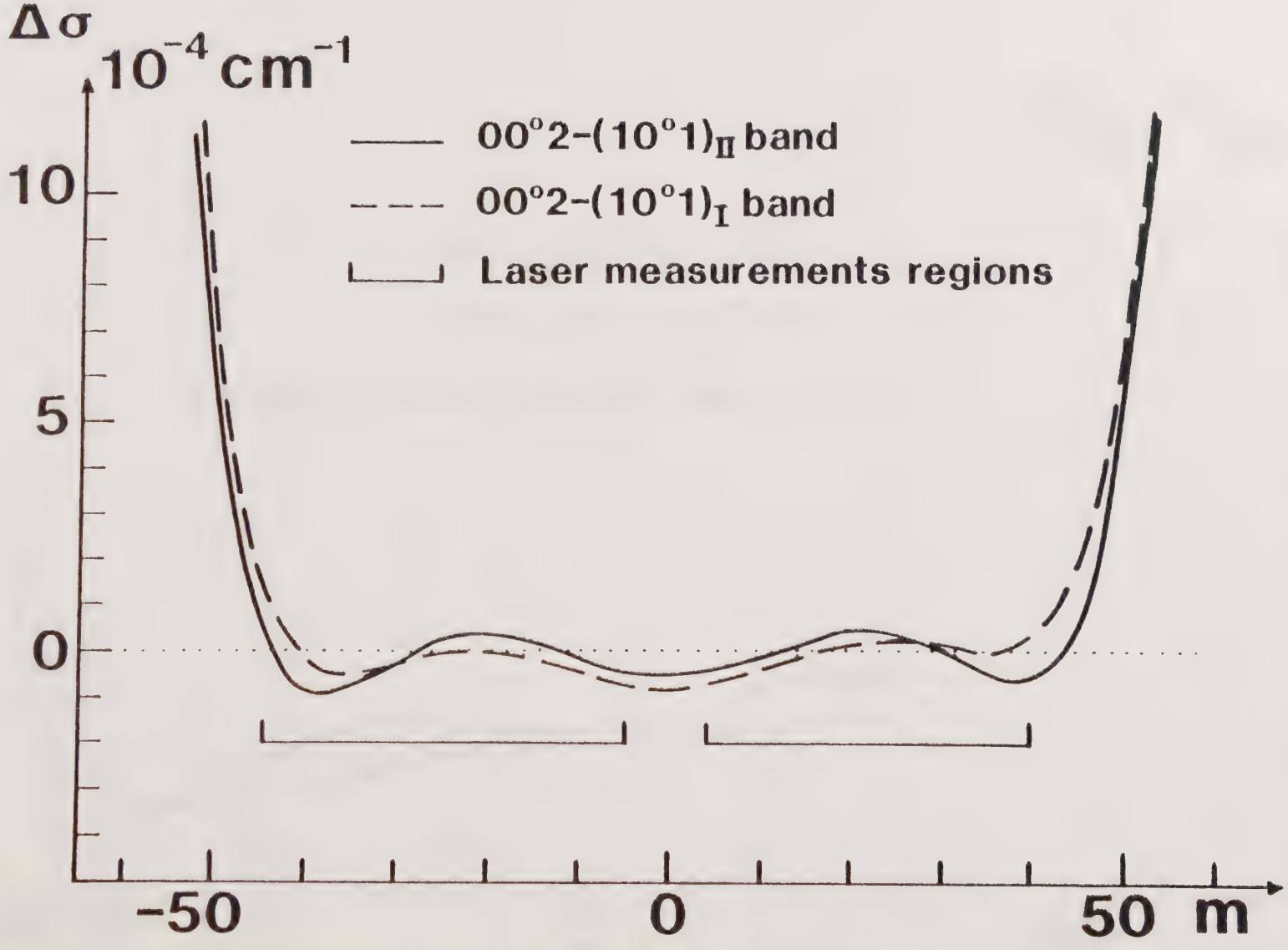

Δσ
10^{-4} cm^{-1}
10
5
0
$00^{o}2$-$(10^{o}1)_{II}$ band
$00^{o}2$-$(10^{o}1)_{I}$ band
Laser measurements regions
-50
0
50 m

Figure 20A

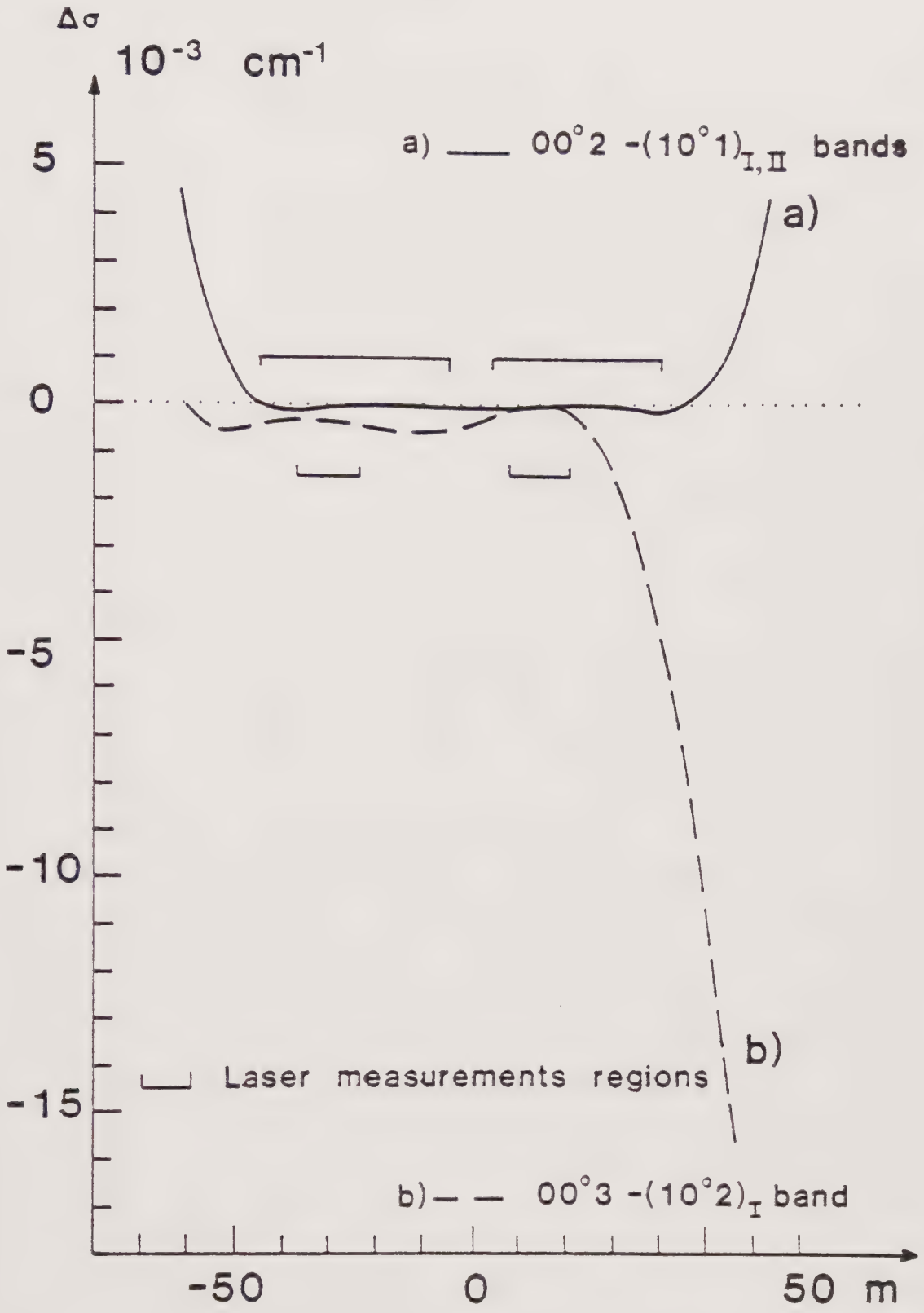

Δσ
10⁻³ cm⁻¹
5
0
-5
-10
-15
a) —— 00°2 -(10°1)I,II bands
a)
b)
Laser measurements regions
b) — — 00°3 -(10°2)I band
-50
0
50 m

Figure 20B

Tableau 29

TRANSITIONS	σ° cm^{-1}	(a)	B' cm^{-1}	(a)	B'' cm^{-1}	(a)	D' $10^{-7} cm^{-1}$	(a)	D'' $10^{-7} cm^{-1}$	(a)	H' $10^{-14} cm^{-1}$	(a)	H'' $10^{-13} cm^{-1}$	(a)
$00^{0}1 - (10^{0}0)_1$	960.958591	(5)	0.387141406	(8)	0.390188932	(8)	1.33039_8	(3)	1.14958_3	(3)	1.89_3	(8)	1.929	(7)
$00^{0}2 - (10^{0}1)_1$	958.54354_6	(3)	0.384066151	(9)	0.38706317_7	(7)	1.32710_5	(4)	1.14274_2	(6)	1.89_3	(8)	1.929	(7)
$00^{0}3 - (10^{0}2)_1$	955.88723_3	(12)	0.38099335_7	(2)	0.38393499_3	(5)	1.32398_4	(4)	1.1368_{25}	(1)	1.89_3	(8)	1.929	(7)
$00^{0}4 - (10^{0}3)_1$	952.98283_0	(15)	0.37792322_8	(2)	0.3808066_{43}	(1)	1.3211_{00}	(4)	1.1363_{41}	(3)	1.89_3	(8)	1.929	(7)
$00^{0}1 - (10^{0}0)_2$	1063.734571	(5)	0.387141406	(8)	0.390482304	(8)	1.33039_8	(3)	1.157166	(3)	1.89_3	(8)	2.344	(9)
$00^{0}2 - (10^{0}1)_2$	1060.48468_5	(2)	0.384066151	(9)	0.38750320_1	(3)	1.32710_5	(4)	1.57615_4	(7)	1.89_3	(8)	2.344	(9)
$00^{0}3 - (10^{0}2)_2$	1057.36515_8	(12)	0.38099335_7	(2)	0.38452944_8	(6)	1.32398_4	(4)	1.5797_{08}	(1)	1.89_3	(8)	2.344	(9)
$00^{0}4 - (10^{0}3)_2$	1054.383465	(13)	0.37792322_8	(2)	0.3815603_{89}	(1)	1.3211_{00}	(4)	1.5807_{21}	(5)	1.89_3	(8)	2.344	(9)

- (a) - Standard Deviation given in units of the last decimal

NOMBRES D'ONDE CALCULES							
$00^0 2 \rightarrow (10^0 1, 02^0 1)_I$				$00^0 2 \rightarrow (10^0 1, 02^0 1)_{II}$			
M	STEMSEN	PRESENT TRAVAIL 1	PRESENT TRAVAIL 2	M	STEMSEN	PRESENT TRAVAIL 1	PRESENT TRAVAIL 2
-61	900.20395	900.19990	900.20000	-61	1001.09892	1001.09454	1001.09466
-59	902.48745	902.48438	902.48446	-59	1003.41237	1003.40911	1003.40920
-57	904.74451	904.74223	904.74229	-57	1005.70320	1005.70083	1005.70091
-55	906.97532	906.97367	906.97371	-55	1007.97112	1007.96946	1007.96952
-19	942.311113	942.311117	942.311131	-19	1044.591342	1044.591310	1044.591317
-17	944.569062	944.569071	944.569083	-17	1046.379652	1046.379625	1046.379631
-15	946.302975	946.302991	946.303002	-15	1048.141041	1048.141024	1048.141031
-13	948.012385	948.012912	948.012922	-13	1049.875410	1049.875404	1049.875411
+14	968.749851	968.749866	968.749871	+14	1070.612370	1070.612358	1070.612360
+16	970.111129	970.111132	970.111138	+16	1071.949188	1071.949165	1071.949166
+18	971.448014	971.448004	971.448010	+18	1073.258594	1073.258558	1073.258558
+20	972.760415	972.760393	972.760404	+20	1074.540631	1074.540590	1074.540589
+56	992.05673	992.05497	992.05497	+56	1093.05247	1093.05075	1093.05078
+58	992.87313	992.87574	992.87576	+58	1093.83677	1093.83435	1093.83439
+60	993.67183	993.66864	993.66868	+60	1094.59668	1094.59337	1094.59343
+62	994.43757	994.43341	994.43347	+62	1095.33246	1095.32804	1095.32812

- 1 - Pondération des mesures Lasers en 1 EQM
- 2 - Pondération des mesures Lasers en $1/(EQM)^2$

Tableau 30

(Raies P(61) et R(61) des transitions $00^0 2 \rightarrow (101)_{I,II}$). Cet écart est nettement supérieur à celui qui existe si on compare les fréquences de ces raies calculées à l'aide des résultats obtenus à partir des deux types de traitements que nous avons effectués (tableau 30). Ces écarts s'expliquent si on considère que les constantes que nous avons obtenues et qui sont à l'origine du calcul des fréquences lasers ont été déterminées à partir de transitions comprenant un grand nombre de raies de J élevé (J max = 70 à 90 suivant les transitions). De la même façon, les nombres d'onde calculés que nous présentons pour les transitions $00^0 3 \rightarrow (10^0 2)_I$ et $00^0 4 \rightarrow (10^0 3)_I$ sont en bon accord avec les quelques mesures lasers qui ont été faites, ceci dans la limite de la précision de ces mesures [35,37].

Conclusion

Il est bien évident que le travail que nous avons fait ne peut apporter aucune amélioration de précision concernant les fréquences lasers des transitions $00^0 1 \rightarrow (10^0 0)_{I \text{ et } II}$, la précision de ces mesures étant environ 3 fois supérieure à la nôtre.

Pour les bandes séquentielles, nos fréquences calculées recoupant celles obtenues par Siemsen dans la zone où des mesures ont été possibles, nous pensons que nos propres valeurs sont meilleures que les fréquences extrapolées qu'il a publiées en particulier pour les bandes $00^0 3 \rightarrow (10^0 2)_I$. On peut estimer, en tenant compte des incertitudes absolues sur les centres de bande données tableau 29, ainsi que des écarts standards sur les constantes rotationnelles, que l'incertitude absolue pour les raies de J = -65 à +65 est de l'ordre de 1 à 2.10^{-4} cm^{-1} suivant les transitions.

C. PARAMETRES MOLECULAIRES

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les constantes spectroscopiques effectives associées à chacun des niveaux ou sous-niveaux vibrationnels étudiés.

En entreprenant ce travail, nous souhaitions également donner, pour représenter la totalité des nombres d'onde attachés à chaque espèce isotopique, un ensemble de paramètres moléculaires susceptibles de les reproduire de façon satisfaisante.

1. EXPRESSION DE L'ENERGIE ROVIBRATIONNELLE

En l'absence de résonance forte, on peut représenter l'énergie effective d'un niveau rovibrationnel $v_1 v_2^{\ell} v_3 J$ par l'expression très générale :

$$G_{v_1 v_2^{\ell} v_3 J} = G^{o*}_{v_1 v_2^{\ell} v_3 J} + \Delta E_p$$

où ΔE_p représente la perturbation et $G^{o*}_{v_1 v_2^{\ell} v_3 J}$ l'énergie non perturbée :

$$G^{o*}_{v_1 v_2^{\ell} v_3 J} = G^{o}_{v} + B_v\left(J(J+1)-\ell^2\right) - D_v\left(J(J+1)-\ell^2\right)^2 + H_v\left(J(J+1)-\ell^2\right)^3$$

Nous avons vu que chacun des termes apparaissant dans l'expression de cette énergie non perturbée pouvait être représenté par un développement en fonction des nombres quantiques (tableau 5). L'énergie de perturbation ΔE_p va dépendre de la nature des perturbations qui agissent sur les niveaux vibrationnels.

Dans la suite de ce paragraphe, nous ne considérerons que les niveaux non impliqués dans des résonances de Fermi.

Dans ces conditions, nous avons vu que les seules interactions à prendre en compte pour CO_2 sont :

a) les interactions de type ℓ qui agissent :

- sur les niveaux Π, les séparant en 2 sous-niveaux e et f symétriquement par rapport à leur position non perturbée,
- sur les niveaux Δ où la résonance ℓ agit sur les seuls sous-niveaux e, modifiant les valeurs des constantes spectroscopiques D_v et H_v,
- sur les niveaux Φ pour lesquels la dégénérescence n'est pas levée.

Les perturbations sont données sous forme de polynôme en J(J+1) dans le tableau 7. Toutes les constantes q, u, η et θ peuvent être développées si nécessaire sous forme de polynômes en v_3.

b) l'interaction de Coriolis

Nous avons vu que cette interaction couplait les niveaux $(0v_2^{\ell}v_3)$ aux niveaux $(1,(v_2+1)^{\ell\pm1},v_3-1)$ qui appartiennent à des polyades de Fermi. Cette interaction n'ayant jamais été explicitée pour les niveaux élevés, nous avons pensé, avec Courtoy [29], que si ces perturbations variaient avec une régularité suffisante d'un niveau vibrationnel à un autre, alors leurs effets seraient seulement de modifier les valeurs des coefficients en v_3 définissant les constantes B_v et D_v. Nous avons admis que tel était le cas, nous réservant de vérifier a posteriori la validité de cette hypothèse.

2. REPRESENTATION POLYNOMIALE DE L'ENERGIE DE VIBRATION ROTATION

Tout d'abord, rappelons que les niveaux non impliqués dans des résonances de Fermi sont du type $0v_2^{\ell}v_3(v_2=\ell)$. Aussi, à l'intérieur d'un ensemble de niveaux vibrationnels défini par

$$G_{v_1 v_2^l v_3 J} = G_v^{\bullet} + B_v[J(J+1)-l^2] - D_v[J(J+1)-l^2]^2 + H_v[J(J+1)-l^2]^3 \qquad (1)$$

$$G_v^{\bullet} = v_3\,\omega_3(v_2) + v_3^2\,x_{33}(v_2) + v_3^3\,y_{333}(v_2) + v_3^4\,z_{3333}(v_2) + v_3^5\,a_{33333} \qquad (2)$$

- $\omega_3(v_2) = \omega_3^0 + v_2\,x_{23}^0 + v_2^2\,(y_{223}^0 + y_{322}^0)$
- $x_{33}(v_2) = x_{33}^0 + v_2\,y_{233}^0 + v_2^2\,(z_{2233}^0 + z_{3322}^0)$
- $y_{333}(v_2) = y_{333}^0 + v_2\,z_{2333}^0 + v_2^2\,(a_{22333} + a_{33322})$
- $z_{3333}(v_2) = z_{3333}^0 + v_2\,a_{23333}$

$$B_v = B_0(v_2) - v_3\,\alpha_3(v_2) + v_3^2\,\gamma_{33}(v_2) + v_3^3\,\varepsilon_{333}\,v_2) + v_3^4\,\rho_{3333} \qquad (3)$$

- $B_0(v_2) = B_{00}^0 - v_2\,\alpha_2^0 + v_2^2\,(\gamma_{22}^0 + \gamma_{22}^0)$
- $\alpha_3(v_2) = \alpha_3^{0\,*} - v_2\,\gamma_{23}^{0\,*} - v_2^2\,(\varepsilon_{223}^0 + \varepsilon_{322}^0)^*$
- $\gamma_{33}(v_2) = \gamma_{33}^{0\,*} + v_2\,\varepsilon_{233}^{0\,*} + v_2^2\,(\rho_{2233}^0 + \rho_{3322}^0)^*$
- $\varepsilon_{333}(v_2) = \varepsilon_{333}^{0\,*} + v_2\,\rho_{2333}^{0\,*} + v_2^2\,C_{22333}^B$

$$D_v = D_0(v_2) + v_3\,\beta_3(v_2) + v_3^2\,\delta_{33}\,v_2) \qquad (4)$$

- $D_0(v_2) = D_{00}^0 + v_2\,\beta_2^0 + v_2^2\,(\delta_{22} + \delta_{22})$
- $\beta_3(v_2) = \beta_3^{0\,*} + v_2\,\delta_{23}^{0\,*} + v_2^2\,C_{223}^D$
- $\delta_{33}(v_2) = \delta_{33}^{0\,*} + v_2\,C_{233}^D$

$$H_v = H_0(v_2) + v_3\,H_3 \qquad (5)$$

- $H_0(v_2) = H_{00}^0 + v_2\,H_2$

- * - Paramètres effectifs incluant implicitement une contribution due à la résonance de Coriolis, présumée seule responsable de la présence des termes C^B et C^D.

Tableau 31

la même valeur de v_2, l'énergie varie-t-elle seulement en fonction de v_3. On peut donc représenter les constantes G_v^o, B_v, D_v et H_v par des polynômes en v_3 définis dans le tableau 31. Chacun des 15 coefficients ainsi introduits est lui-même représenté par un polynôme en v_2 de degré 2 au maximum. Si on appelle $X(v_2)$ l'un quelconque de ces coefficients, la fonction

$$\partial X(v_2) = \frac{1}{v_2}\left[X(v_2) - X(v_2=0)\right] \qquad \text{(VIII)}$$

devra être linéaire en v_2.

Nous avons utilisé cette méthode pour tester la validité des développements utilisés dans le tableau 31.

3. TRAITEMENT PAR GROUPE DE NIVEAUX VIBRATIONNELS

a) Ensemble Σ

Nous avons commencé par l'étude de l'ensemble des niveaux Σ pour lesquels $v_2 = 0$.

A partir de l'ensemble des nombres d'onde disponibles, nous avons fait un calcul de moindres carrés en utilisant l'équation VI dans laquelle les constantes G_v^o, B_v, D_v étaient exprimées en fonction des paramètres moléculaires (équations 2,3,4 du tableau 31). La constante H_v a été imposée identique pour tous les niveaux.

Ce calcul est totalement indépendant de celui qui nous a permis d'obtenir les constantes spectroscopiques ; les paramètres moléculaires sont déterminés directement à partir des nombres d'onde expérimentaux. Par la suite, nous avons été amenés à recalculer à partir de ces paramètres, les constantes spectroscopiques à fin de comparaisons avec les valeurs dites expérimentales.

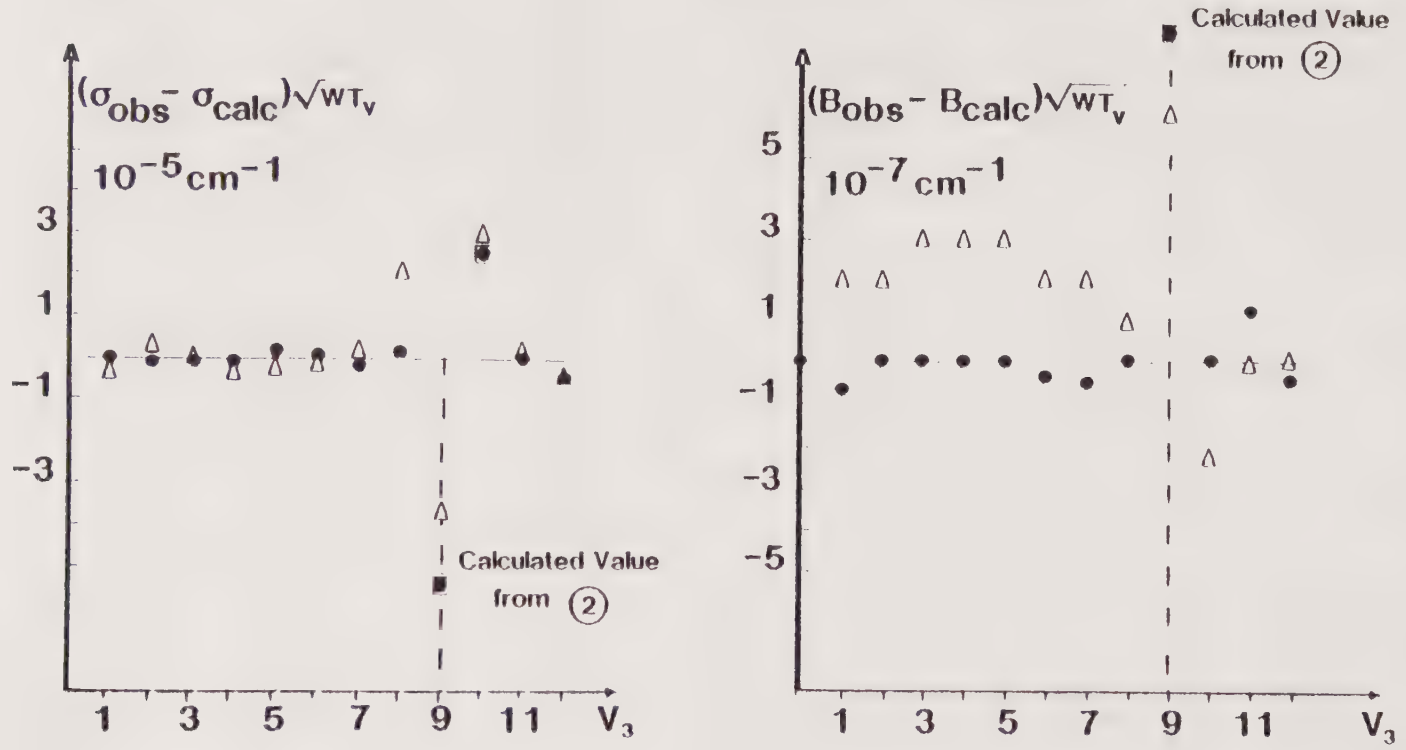
Les résultats obtenus pour 4 espèces symétriques de CO_2 apparaissent dans le tableau 32. Pour $^{12}C^{16}O_2$, $^{13}C^{16}O_2$, le calcul a été fait avec 12 transitions vibrationnelles, pour l'espèce $^{13}C^{18}O_2$, uniquement avec les 7 transitions Σ-Σ observées.

L'espèce isotopique $^{12}C^{18}O_2$ nous a posé un problème particulier ; en effet, considérons la figure 21. Sur cette figure, nous avons représenté les différences pondérées entre les valeurs expérimentales et les valeurs recalculées à partir des paramètres obtenus lors du traitement décrit plus haut, pour les origines de bande et les constantes B_v. On peut constater que si le calcul prend en compte la totalité des transitions (12 transitions Σ-Σ), la reproduction des constantes, en particulier les constantes B_v, est mauvaise. Par contre, si on exclut de ce calcul les 2 transitions $00^09 \rightarrow 00^08$ et $00^010 \rightarrow 00^09$ qui définissent le niveau vibrationnel 00^09, le recalcul des constantes spectroscopiques devient satisfaisant. Nous avons donc conclu à une perturbation vibrationnelle locale sur le niveau 00^09. Les paramètres moléculaires, qui apparaissent dans le tableau 32, ont été obtenus en excluant du calcul les 2 transitions $00^09 \rightarrow 00^08$ et $00^010 \rightarrow 00^09$.

Afin d'illustrer la qualité de reproduction des nombres d'onde par rapport aux résultats expérimentaux, nous présentons figure 22, pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$, les écarts quadratiques moyens réduits obtenus pour chacune des transitions vibrationnelles appartenant à l'ensemble Σ. On peut constater que ces écarts sont très peu différents de ceux obtenus lors de la détermination des constantes spectroscopiques, soit de l'ordre de 2.10^{-5} cm^{-1}. Nous pouvons donc en conclure que ces 14 paramètres effectifs permettent de reproduire l'ensemble des nombres d'onde appartenant au groupe Σ d'une façon très satisfaisante.

Si on utilise ces paramètres pour recalculer les constantes spectroscopiques, on obtient des valeurs qui diffèrent fort peu des valeurs dites expérimentales ainsi qu'en témoignent les tableaux 14 A,B,C,D où sont données les différences (observé-calculé).

$^{12}C^{18}O_2$ LOCAL PERTURBATION



CALCULATIONS WITH : △ (1) – 12 TRANSITIONS

• (2) – 10 TRANSITIONS without : $00^09 \rightarrow 00^08$

$00^010 \rightarrow 00^09$

Figure 21

Tableau 32

MOLECULAR PARAMETERS * CM^{-1}	$^{12}C^{16}O_2$	(A)	$^{13}C^{16}O_2$	(A)	$^{12}C^{18}O_2$	(A)	$^{13}C^{18}O_2$	(A)
σ_3^0	2361.63172_2	(2)	2295.20861_6	(1)	2326.25487_4	(2)	2258.73153_3	(3)
x_{33}^0	-12.49221_{106}	(1)	-11.724636_{70}	(9)	-12.20934_{099}	(1)	-11.44335_{424}	(4)
y_{333}^0 10^{-2}	0.3536_{806}	(3)	0.3394_{565}	(2)	0.3067_{042}	(3)	0.302_{4272}	(2)
z_{3333}^0 10^{-3}	0.2095_{977}	(3)	0.1879_{794}	(3)	0.1915_{789}	(4)	0.161_{5708}	(3)
a_{33333} 10^{-5}	0.425_{1957}	(1)	0.355_{8268}	(1)	0.414_{8029}	(1)	0.41_{55262}	(2)
B_{00^00}	0.39021897_7	(7)	0.3902374_{38}	(1)	0.3468173_{37}	(1)	0.3468341_{98}	(2)
α_3^0 10^{-2}	0.307862_{75}	(1)	0.296475_{33}	(1)	0.272788_{50}	(1)	0.262654_{02}	(3)
γ_{33}^0 10^{-5}	0.1065_{693}	(4)	0.0873_{866}	(7)	0.1108_{340}	(5)	0.0928_{644}	(8)
ε_{333}^0 10^{-7}	0.217_{397}	(7)	0.209_{580}	(10)	0.077_{746}	(8)	0.227_{489}	(9)
ρ_{3333} 10^{-8}	0.129_{394}	(4)	0.114_{759}	(4)	0.143_{276}	(5)		
D_{00^00} 10^{-8}	13.333_{576}	(3)	13.332_{445}	(6)	10.546_{654}	(4)	10.55_{7210}	(1)
β_3^0 10^{-9}	-0.363_{103}	(1)	-0.408_{252}	(3)	-0.241_{026}	(3)	-0.287_{076}	(7)
δ_{33}^0 10^{-10}	0.106_{5412}	(3)	0.21_{84661}	(2)	0.046_{54630}	(3)	0.09_{292580}	(1)
τ_{333} 10^{-11}			-0.10_{92733}	(1)				
H_{00^00} 10^{-13}	0.11_{844}	(2)	0.26_{499}	(8)	0.29_{531}	(5)	0.7_{5652}	(2)

- A : Standard deviation in units of the last decimal.

* : The rotational parameters include Coriolis interaction.

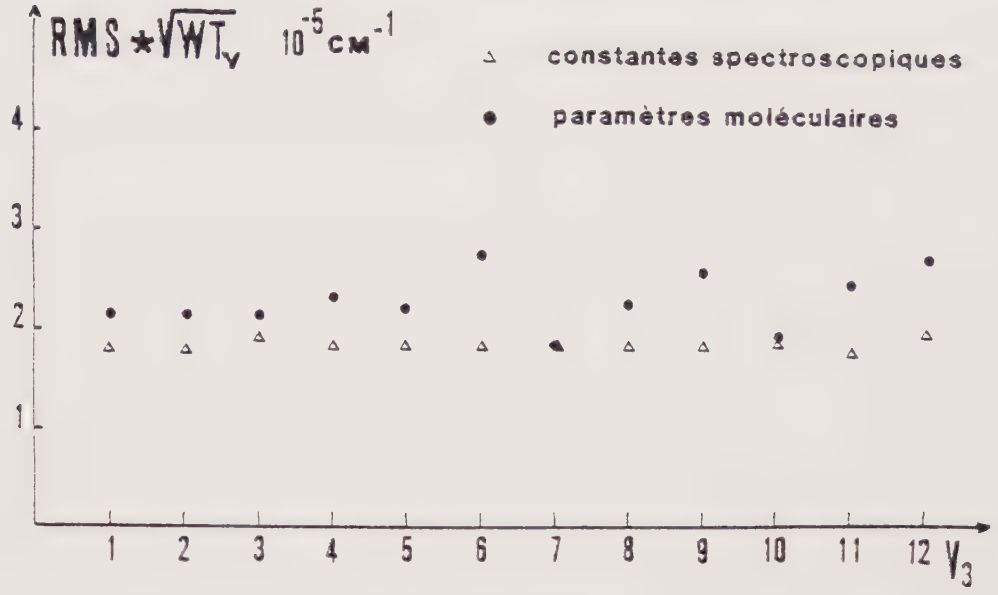


Figure 22

La suite de l'analyse des résultats que nous présentons ici concerne spécifiquement l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$. Pour les autres espèces, l'absence d'observation de transitions de type ϕ-ϕ a rendu impossible une telle analyse.

b) Ensemble Π, Δ, ϕ

Nous avons étudié séparément les sous-groupes e et f des ensembles Π et Δ et l'ensemble ϕ.

Nous avons déterminé pour chaque ensemble ou sous-ensemble, un certain nombre de paramètres effectifs $X(v_2)$. Puis pour chacun d'eux, nous avons calculé la quantité $\partial X(v_2)$, donnée par l'équation VIII, que nous avons portée en fonction de v_2. Dans la mesure où chaque $X(v_2)$ (15 paramètres en tout) est défini par un polynôme du 2e degré en v_2 ,la quantité $\partial X(v_2)$, fonction de v_2 doit être une droite.

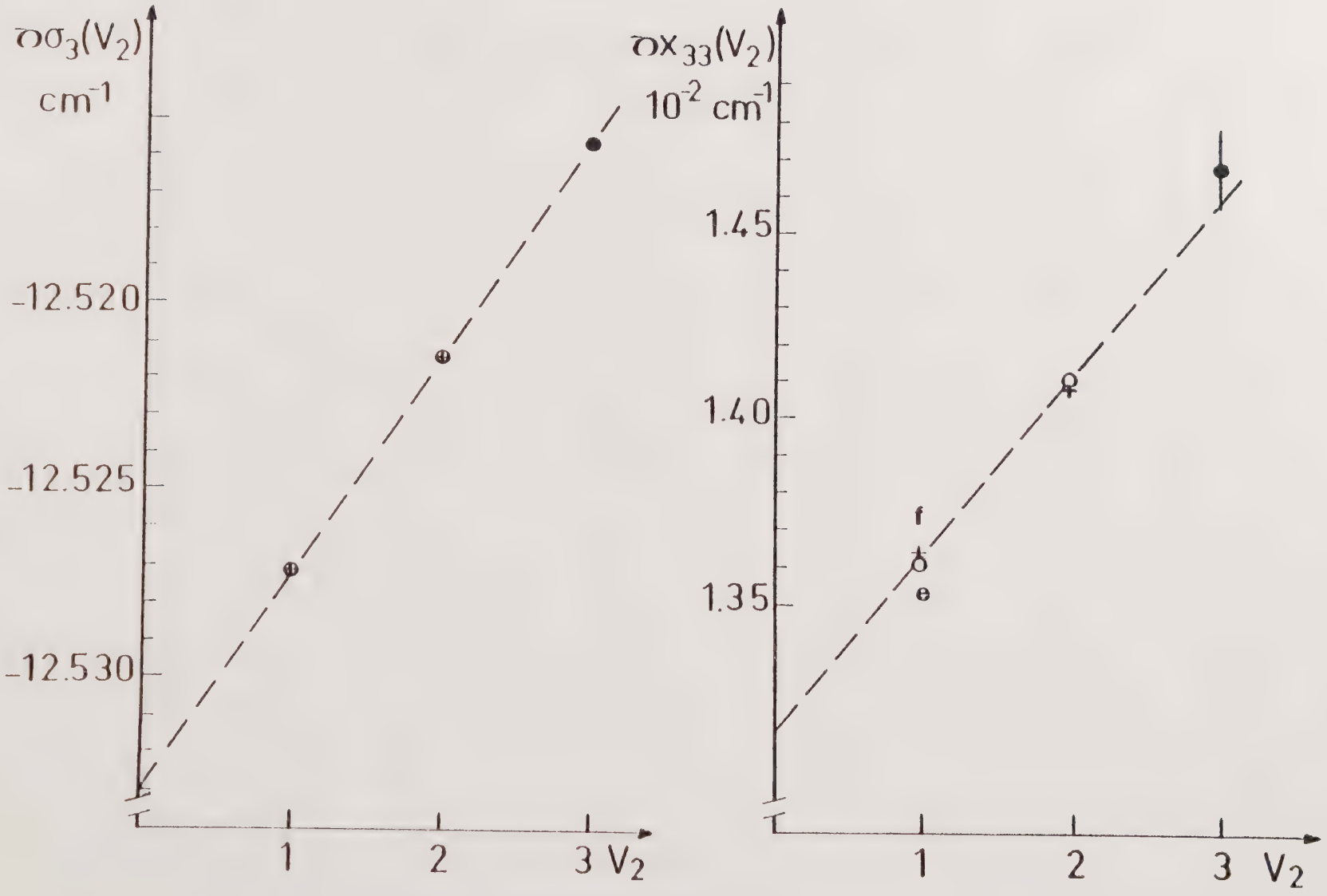

ϖσ3(V2)
cm-1
-12.520
-12.525
-12.530
1
2
3 V2
ϖx33(V2)
10-2 cm-1
1.45
1.40
1.35
f
e
1
2
3 V2

Figure 23

Voici les résultats que nous avons obtenus :

1) Paramètres vibrationnels

Les traitements séparés des sous-ensembles Π_e, Π_f, Δ_e, Δ_f donnent des valeurs qui dépendent linéairement de v_2 et sont communes aux sous-ensembles e et f pour une même valeur de v_2, la différence entre ces valeurs étant, en effet, inférieure à l'écart standard sur les paramètres. La figure 23 montre les droites obtenues pour les paramètres $\sigma_3^0(v_2)$ et $x_{33}^0(v_2)$. Des droites semblables ont été obtenues pour les paramètres $y_{333}^0(v_2)$ et $z_{3333}^0(v_2)$.

A partir de ces résultats, nous pouvons donc conclure que l'équation (2) du tableau 31, compte tenu de la définition des paramètres, représente d'une façon satisfaisante l'énergie de vibration de tous les niveaux $0v_2^{\ell}v_3$ étudiés.

2) Paramètres rotationnels

Les paramètres, définis par les équations 3, 4 et 5 du tableau 31, ont été analysés successivement ; les figures 24, 25, 26 montrent les résultats :

Paramètres relatifs à la constante B_v

* $B_{v_2}^0$

Pour $v_2 = 2$, les valeurs obtenues pour les deux sous-ensembles e et f se recoupent (figure 24).

Pour $v_2 = 1$, conformément au dédoublement ℓ, la valeur moyenne obtenue à partir des résultats des deux sous-ensembles e et f correspond à la valeur non perturbée définie par les points $v_2 = 2$ et $v_2 = 3$ (figure 24).

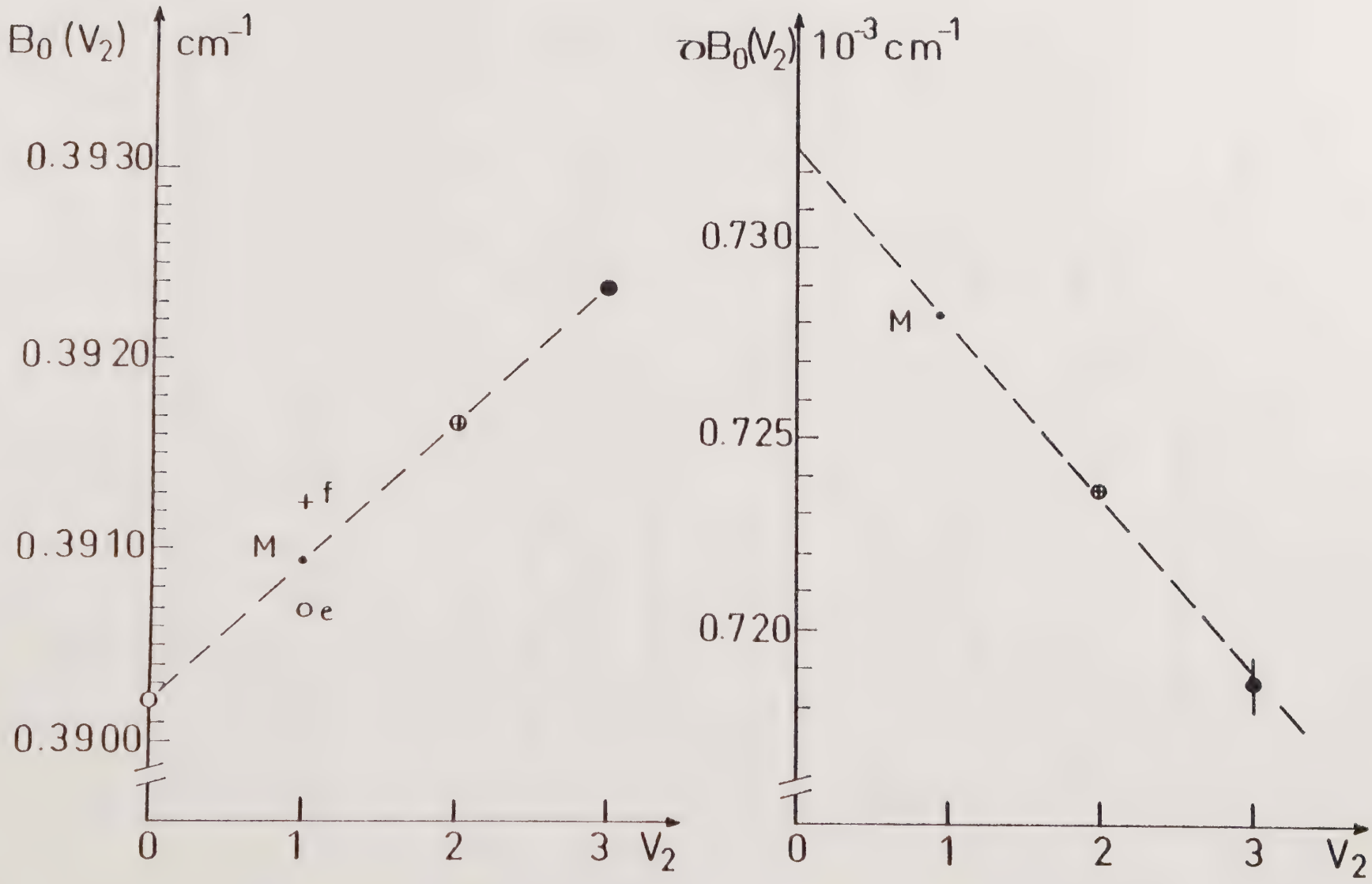

$B_0(V_2)$ cm^{-1}
0.3930
0.3920
0.3910
0.3900
+f
M
oe
0
1
2
3
V_2
$\sigma B_0(V_2)$ 10^{-3} cm^{-1}
0.730
0.725
0.720
M
0
1
2
3
V_2

Figure 24

$\sigma\alpha_3(V_2)$ 10^{-5} cm^{-1}
$\sigma\gamma_{33}(V_2)$ 10^{7} cm^{-1}
$\sigma\varepsilon_{333}(V_2)$ 10^{-8} cm^{-1}
V_2
M
e
f

Figure 25

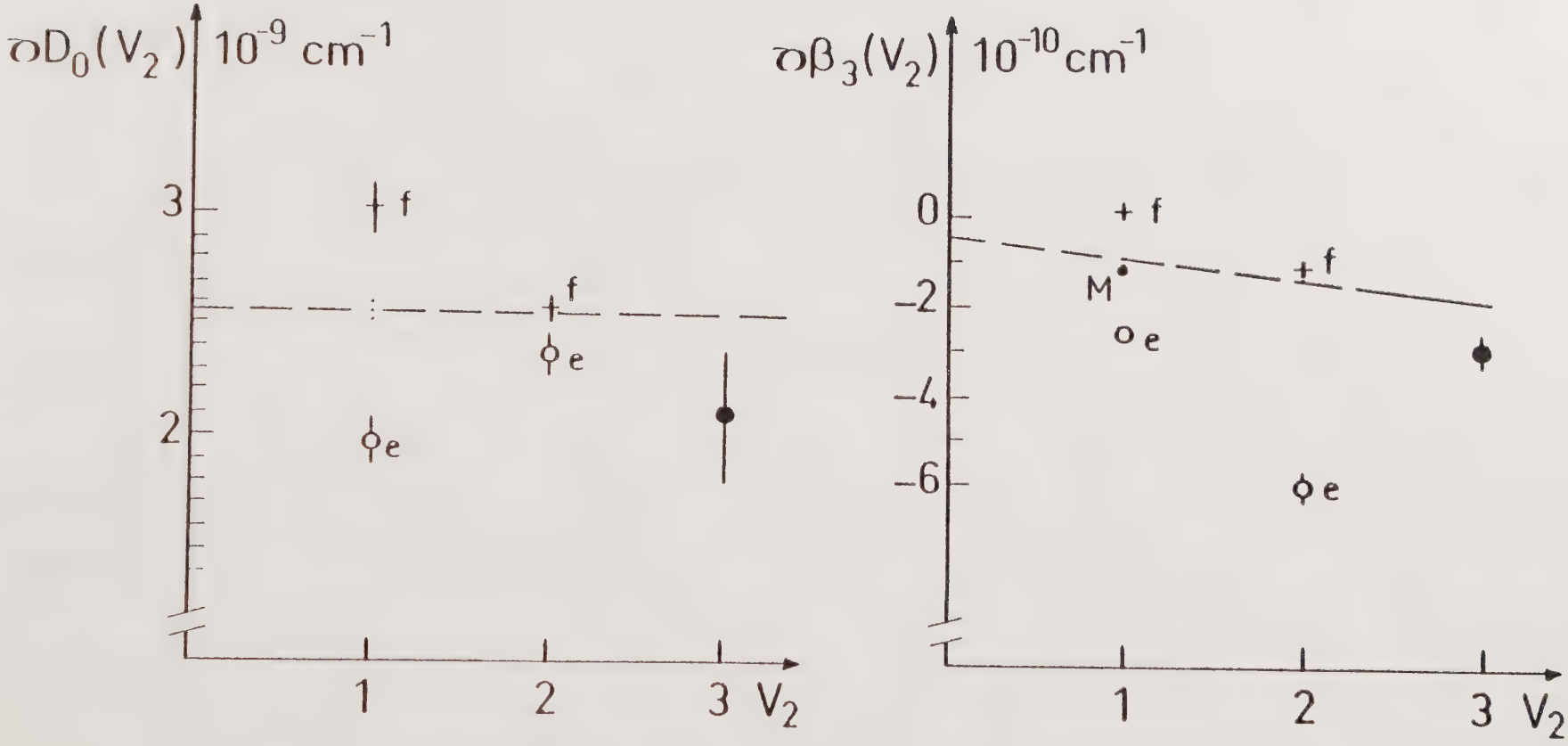

$\sigma D_0(V_2)$ 10^{-9} cm^{-1}
3
2
f
f
e
e
1
2
3 V_2
$\sigma\beta_3(V_2)$ 10^{-10}cm^{-1}
0
−2
−4
−6
+ f
+ f
M
e
e
1
2
3 V_2

Figure 26

* pour les autres paramètres, on retrouve bien l'égalité des valeurs pour les deux sous-ensembles Δ_e et Δ_f mais on peut noter que, pour $v_2 = 1$, la valeur moyenne $[\Pi_e, \Pi_f]$ semble s'écarter de la position "non perturbée". Cet effet s'amplifie avec l'ordre en v_3 du paramètre (figure 25).

On pourra donc bien représenter la constante B_v par l'équation 3 du tableau 31 mais à condition d'introduire une certaine dissymétrie pour rendre compte des niveaux Π_e et Π_f.

Paramètres relatifs à la constante D_v

Pour ces paramètres définissant D_v, la valeur non perturbée, conformément à l'interaction de type ℓ qui agit seulement sur les sous-niveaux Δ_e, sera déterminée par le point moyen entre les niveaux Π_e et Π_f et le point correspondant aux sous-niveaux Δ_f.

La figure 26 donne les résultats concernant le paramètre d'ordre zéro en v_3 : $D^0(v_2)$; on constate qu'ils sont en parfait accord avec ce que nous venons de définir. La figure 26 donne également les résultats concernant le paramètre $\beta_3^0(v_2)$. On peut alors noter la grande différence entre les points correspondant aux sous-niveaux Δ_e et Δ_f. Ce fait est en très bon accord avec les résultats expérimentaux présentés plus haut ; nous avions en effet souligné la variation de la différence $D_v^e - D_v^f$ presque nulle pour $v_3 = 0$ et augmentant de façon très sensible avec v_3.

Paramètres relatifs à la constante H_v

Ce cas est plus délicat à interpréter car nous avons négligé, par manque de précision, la variation des termes de H_v avec v_3 dans chacun des ensembles ; par conséquent, toutes les valeurs que nous avons ainsi obtenues représentent en fait des valeurs moyennes sur l'ensemble des v_3.

Nous avons observé que les constantes correspondant aux ensembles Σ, Π_f et Δ_f sont proportionnelles à v_2 conformément à

l'équation 5 du tableau 31. D'autre part nous avons noté une différence entre les valeurs correspondant aux sous-ensembles Δ_e et Δ_f, différence comparable, à celle observée pour le paramètre $B_3^0(v_2)$.

4. MODELE GLOBAL

L'analyse précédente a montré qu'il était possible de représenter les énergies rovibrationnelles des niveaux par des formes polynomiales en v_2 et en v_3, les paramètres rotationnels (d'ordre en $v_3 > 0$) ainsi déterminés incluant une interaction de Coriolis.

Compte tenu de ces observations, nous avons élaboré un modèle dit "modèle global" permettant de reproduire l'ensemble des nombres d'onde appartenant à toutes les transitions rovibrationnelles observées mettant en jeu des niveaux vibrationnels non impliqués dans des résonances de Fermi.

Il est défini comme suit :

a) l'équation V est utilisée pour définir l'énergie rovibrationnelle dite non perturbée. Dans cette équation :

- l'énergie vibrationnelle de chaque niveau est représentée par un polynôme en v_2 et en v_3 (équation 2, tableau 31) dans lequel les coefficients sont les paramètres vibrationnels courants,

- de même la constante d'inertie B_v, la constante de distorsion centrifuge sont-elles définies de la même manière par les équations 3 et 4 du tableau 31. Chacun des coefficients apparaissant dans le tableau est un coefficient effectif incluant une contribution de Coriolis sauf ceux d'ordre zéro en v_3,

- pour la constante H_v, nous avons négligé la variation en v_3, ne retenant que la variation en v_2.

For $V_2 = \ell = 1$

The Energy of a sublevel $\blacktriangledown$ (e or f) can be expressed by :

$$\begin{cases} G^{\blacktriangledown}_{V_1 V_2^{\ell} V_3 J} = G^{o}_{V_1 V_2^{\ell} V_3 J} + \Delta E^{\blacktriangledown}_{p} \\ \Delta E^{\blacktriangledown}_{p} = \varepsilon \left| q^{\blacktriangledown}_{V} J(J+1) + u^{\blacktriangledown}_{V} J^2 (J+1)^2 \right| \end{cases}$$

Where $G^{o}_{V_1 V_2^{\ell} V_3 J}$ is the "unperturbed" energy ; $\varepsilon = \begin{cases} +1 & \text{for e sublevel} \\ -1 & \text{for f sublevel} \end{cases}$

$$q^{e}_{V} + q^{f}_{V} = q^{\bullet}_{V} = q_0 + q^{\bullet}_{3} V_3 + q^{\bullet}_{33} V_3^2 + q^{\bullet}_{333} V_3^3$$

$$u^{e}_{V} + u^{f}_{V} = u^{\bullet}_{V} = u_0 + u^{\bullet}_{3} V_3 + u^{\bullet}_{33} V_3^2 + u^{\bullet}_{333} V_3^3$$

$$q^{e}_{V} = q_0/2 + s_3 q^{\bullet}_{3} V_3 + s_{33} q^{\bullet}_{33} V_3^2 + s_{333} q^{\bullet}_{333} V_3^3$$

$$u^{e}_{V} = u_0/2 + s_3 u^{\bullet}_{3} V_3 + s_{33} u^{\bullet}_{33} V_3^2 + s_{333} u^{\bullet}_{333} V_3^3$$

$$s_3 = 0.533_{27} \quad (1)$$

$$s_{33} = 0.67_{67} \quad (1)$$

$$s_{333} = 1.04_{7} \quad (5)$$

Tableau 33

b) à cette énergie "non perturbée" ainsi définie, nous avons ajouté des termes correctifs pour tenir compte des perturbations :

- pour chacun des sous-niveaux Π_e et Π_f une contribution non symétrique représentant le dédoublement ℓ effectif (tableau 33). En l'absence d'interaction de Coriolis, cette contribution aurait été totalement symétrique ce qui est le cas pour les termes d'ordre zéro en v_3. D'autre part, pour les sous-niveaux Π_e, un paramètre μ_H viendra modifier la valeur de la constante H_v.

- pour chaque niveau Δ_e et ϕ, une contribution représentant l'interaction de type ℓ (tableau 7), chacun des paramètres η, θ étant développé sous forme de polynôme en v_3.

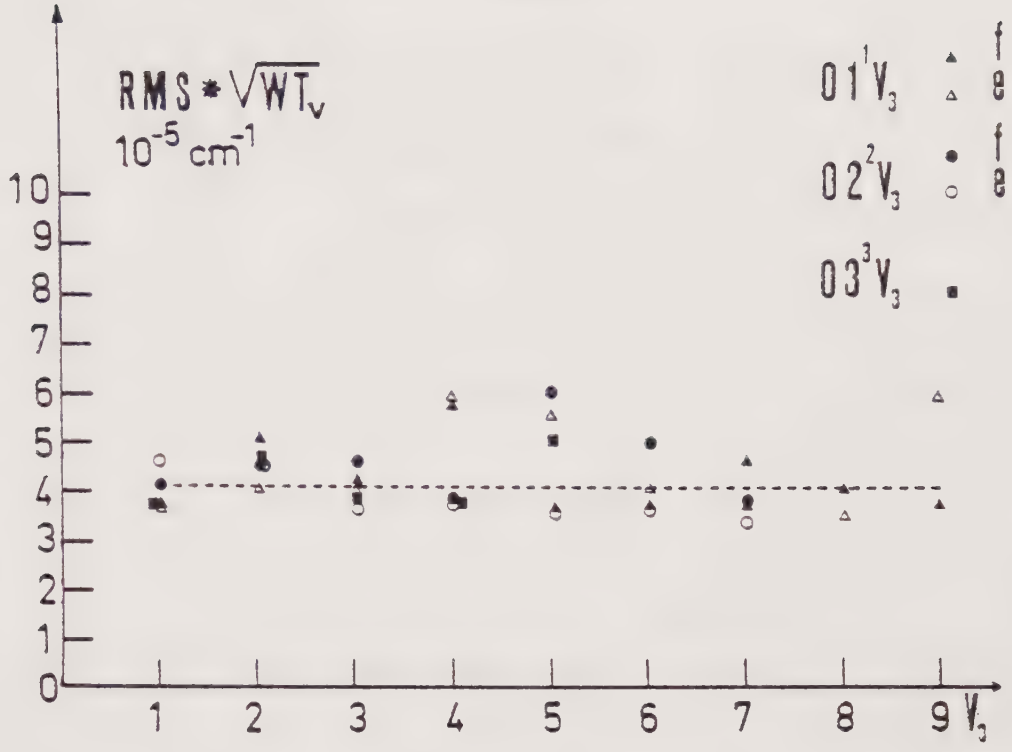
Utilisant le modèle ainsi défini, nous avons fait un calcul de moindrés carrés incluant tous les nombres d'onde appartenant aux transitions rovibrationnelles observées.

Ce calcul a été fait deux fois ; une première fois, pour laquelle nous avons imposé pour tous les ensembles (excepté le sous-ensemble Δ_e) la valeur de H_v déterminée pour l'ensemble Σ, une deuxième fois, où H_v était libre de varier avec v_2 et où apparaissaient les termes correctifs supplémentaires μ_H et θ_H.

Les tableaux 34 A,B et 35 A,B donnent les résultats ainsi obtenus. La figure 27 reproduit les écarts quadratiques moyens réduits obtenus lors du premier calcul à partir de tous les nombres d'onde. On peut constater qu'ils sont peu différents de ceux obtenus lors de la détermination des constantes spectroscopiques expérimentales. Dans tous les cas ils sont inférieurs à 7.10^{-5} cm^{-1}.

On peut donc considérer que le modèle que nous avons défini reproduit d'une façon satisfaisante les 2000 nombres d'onde appartenant aux 49 transitions vibrationnelles observées pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$ et mettant en jeu des niveaux vibrationnels non impliqués dans des résonances de Fermi.

Figure 27



Si on compare les résultats obtenus lors du premier et du deuxième calcul, on peut voir les effets des corrélations entre les paramètres, principalement comme il fallait s'y attendre sur les termes qui interviennent dans la définition de D_v.

La considération des constantes effectives de l'interaction de type ℓ conduit à deux commentaires :

1) <u>pour les niveaux Π</u>

Les valeurs obtenues pour les "coefficients de dissymétrie" données dans le tableau 33 nous permettent de dire que les paramètres q_3, q_{33} incluent une contribution de Coriolis qui est seule responsable de l'existence du terme q_{333} ($s_{333} = 1$). Ceci est en bon accord avec le fait que l'interaction de Coriolis agit d'une façon différente sur les sous-niveaux Π_e et Π_f (tableau 8). Les mêmes arguments peuvent être utilisés pour les paramètres μ_3, μ_{33}, μ_{333}. Quant au paramètre μ_H ajouté à la

VIBRATIONAL MOLECULAR CONSTANTS (CM^{-1})

x^{o}_{23}	$= -12.53316_{19}$	(2)	$(y^{o}_{223}+y^{o}_{322})$	$= 0.5868_{2466}$	(8) 10^{-2}
y^{o}_{233}	$= 0.13153_{845}$	(7) 10^{-1}	$(z^{o}_{2233}+z_{3322})$	$= 0.477_{24}$	(2) 10^{-3}
z^{o}_{2333}	$= 0.218_{8780}$	(1) 10^{-3}	a_{22333}	= (Ξ)	
a_{23333}	$= 0.1141_{343}$	(8) 10^{-4}			

(Ξ) - *not significant parameter, constrained to zero.*

ROTATIONAL MOLECULAR CONSTANTS (CM^{-1})
(including Coriolis interaction)

α^{o}_{2}	$= -7.323_{247}$	(1) 10^{-4}	$(\gamma^{o}_{22}+\gamma^{o}_{22})$	$= -0.435_{20}$	(5) 10^{-5}
$\gamma^{o}_{23}{}^{*}$	$= 0.1962_{896}$	(2) 10^{-4}	$(\varepsilon^{o}_{223}+\varepsilon^{o}_{322})^{*}$	$= 0.204_{949}$	(1) 10^{-5}
$\varepsilon^{o}_{233}{}^{*}$	$= 0.145_{302}$	(6) 10^{-6}	$(\rho_{2233}+\rho_{3322})^{*}$	$= -0.231_{212}$	(3) 10^{-6}
$\rho_{2333}{}^{*}$	$= -0.52_{1}$	(8) 10^{-8}	c^{B}_{22333}	$= 0.151_{77}$	(5) 10^{-7}
β^{o}_{2}	$= 0.237_{331}$	(2) 10^{-8}	$(\delta_{22}+\delta_{22})$	= (Ξ)	
$\delta^{o}_{23}{}^{*}$	$= -0.53_{592}$	(4) 10^{-10}	c^{D}_{223}	$= -0.45_{1035}$	(2) 10^{-10}
c^{D}_{233}	$= 0.99_{4205}$	(9) 10^{-11}			

$$H_{0v_2^2v_3} = H_{00^0v_3} = \text{CONSTANT} = 1.1_{844}\ (3)\ 10^{-14}\ CM^{-1}$$

(Ξ) - *not significant parameter, constrained to zero.*

Tableau 34A

VIBRATIONAL MOLECULAR CONSTANTS (CM^{-1})

x^o_{23}	= -12.5331696	(2)	$(y^o_{223}+y^o_{322})$	= 0.5369$_{9663}$	(8) 10^{-2}
y^o_{233}	= 0.13154$_{612}$	(7) 10^{-1}	$(z^o_{2233}+z_{3322})$	= 0.477$_{28}$	(2) 10^{-3}
z^o_{2333}	= 0.218$_{8755}$	(1) 10^{-3}	a_{22333}	= (Ξ)	
a_{23333}	= 0.1141$_{431}$	(8) 10^{-4}			

(Ξ) - *not significant parameter, constrained to zero.*

ROTATIONAL MOLECULAR CONSTANTS (CM^{-1})

(including Coriolis interaction)

α^o_2	= -7.327$_{456}$	(2) 10^{-4}	$(\gamma^o_{22}+\gamma^o_{22})^*$	= -0.449$_{92}$	(8) 10^{-5}
γ^{o*}_{23}	= 0.1965$_{211}$	(2) 10^{-4}	$(\varepsilon^o_{223}+\varepsilon^o_{322})^*$	= 0.204$_{619}$	(1) 10^{-5}
ε^{o*}_{233}	= 0.142$_{164}$	(6) 10^{-6}	$(\rho^o_{2233}+\rho_{3322})^*$	= -0.230$_{852}$	(3) 10^{-6}
$\rho_{2333}{}^*$	= -0.51$_4$	(8) 10^{-8}	C^B_{22333}	= 0.151$_{68}$	(5) 10^{-7}
B^o_2	= 0.256$_{812}$	(5) 10^{-3}	$(\delta_{22}+\delta_{22})$	= (Ξ)	
δ^{o*}_{23}	= -0.46$_{930}$	(6) 10^{-10}	C^D_{223}	= -0.45$_{4631}$	(3) 10^{-10}
C^D_{233}	= 0.39$_{2431}$	(9) 10^{-11}			

$$H_{0V_2^2V_3} = H_{00^0V_3} + V_2 H_2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_2 = 0.4_{8934}\ (1)\ 10^{-13} \\ H_{00^0V_3} = H_{00^01} = \text{CONSTANT} \\ H_{00^01} = 0.11_{344}\ (3)\ 10^{-13} \end{array} \right.$$

(Ξ) - *not significant parameter, constrained to zero.*

Tableau 35A

"EFFECTIVE" 2 TYPE INTERACTION CONSTANTS (CM^{-1})

$V_2 = 1$

q_0	$= -0.6154_{04}$ (2) 10^{-3}	μ_0	$= -0.70_{2996}$ (4) 10^{-9}
q_3^*	$= 0.1834_{447}$ (2) 10^{-4}	μ_3^*	$= -0.259_{961}$ (6) 10^{-9}
q_{33}^*	$= -0.548_{516}$ (3) 10^{-6}	μ_{33}^*	$= 0.32_{5553}$ (2) 10^{-10}
q_{333}^*	$= 0.119_{01}$ (8) 10^{-7}	μ_{333}^*	$= -0.30_{6339}$ (3) 10^{-11}

$V_2 = 2$		$V_2 = 3$	
η_0	= (Ξ)	θ_0	= (Ξ)
η_3^*	$= -0.906_{463}$ (5) 10^{-9}	θ_3^*	$= -0.263_{595}$ (3) 10^{-9}
η_{33}^*	$= 0.37_{4833}$ (2) 10^{-10}		
η_H^*	$= -0.222_{3}$ (9) 10^{-12}		

(Ξ) - not significant parameter, constained to zero.

Tableau 34B

"EFFECTIVE" ℓ TYPE INTERACTION CONSTANTS (CM^{-1})

$V_2 = 1$

q_0	$= -0.6156_{63}$	$(2)\ 10^{-3}$	u_0	$= -0.39_{4945}$	$(8)\ 10^{-9}$
q_3^*	$= 0.1333_{278}$	$(2)\ 10^{-4}$	u_3^*	$= -0.265_{525}$	$(6)\ 10^{-9}$
q_{33}^*	$= -0.546_{034}$	$(8)\ 10^{-6}$	u_{33}^*	$= 0.33_{4374}$	$(3)\ 10^{-10}$
q_{333}^*	$= 0.118_{04}$	$(8)\ 10^{-7}$	u_{333}^*	$= -0.30_{69311}$	$(3)\ 10^{-11}$
			u_H^*	$= -0.3_{4576}$	$(1)\ 10^{-13}$

$V_2 = 2$

η_0	$= -0.4_{55977}$	$(1)\ 10^{-9}$
η_3^*	$= -0.912_{342}$	$(5)\ 10^{-9}$
η_{33}^*	$= 0.38_{197}$	$(2)\ 10^{-10}$
η_H^*	$= -0.34_{628}$	$(3)\ 10^{-12}$

$V_2 = 3$

θ_0	$= -0.3_{76351}$	$(3)\ 10^{-9}$
θ_3^*	$= -0.27_{7110}$	$(9)\ 10^{-9}$
θ_H^*	$= -0.10_{203}$	$(6)\ 10^{-12}$

Tableau 35B

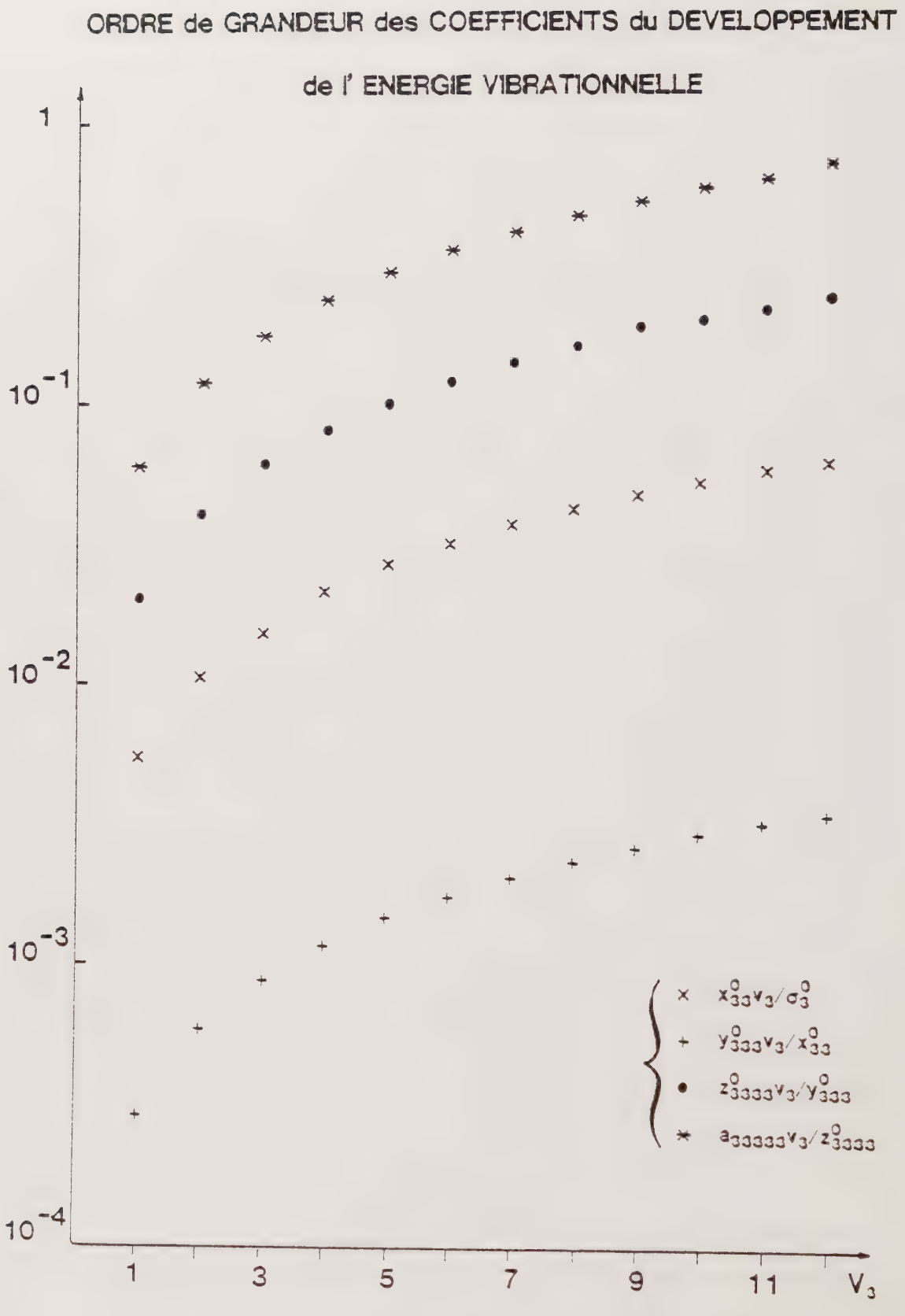

ORDRE de GRANDEUR des COEFFICIENTS du DEVELOPPEMENT
de l' ENERGIE VIBRATIONNELLE
1
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
1
3
5
7
9
11
V_3
$x^0_{33}v_3/\sigma^0_3$
$y^0_{333}v_3/x^0_{33}$
$z^0_{3333}v_3/y^0_{333}$
$a_{33333}v_3/z^0_{3333}$

Figure 28

constante H_v pour les sous-niveaux e, nous pensons aussi qu'il est dû à l'interaction de Coriolis car de même que H_v il représente une valeur moyenne sur tous les niveaux v_3 du groupe.

2) pour les niveaux Δ

Les valeurs respectivement obtenues pour les paramètres η_3, η_{33} ne font que traduire la forte dépendance en v_3 que nous avions déjà signalée pour la résonance 2.

5. DISCUSSION ET CONCLUSION

a) Première remarque : développement de la fonction énergie

Considérons les résultats obtenus pour les paramètres moléculaires obtenus à partir des transitions Σ-Σ pour les quatre espèces isotopiques. On constate que pour reproduire d'une façon satisfaisante l'ensemble de nos nombres d'onde, nous avons été conduits, ainsi que Mc Cubbin l'avait fait pour $^{13}C^{16}O_2$ [31], à pousser le développement de l'énergie en introduisant des termes z^0_{3333}, a_{33333} dans l'énergie vibrationnelle, ε_{333}, ρ_{3333}, δ_{33}, τ_{333}, dans l'énergie rotationnelle. Or, si on peut à coup sûr attribuer à l'interaction de Coriolis, la présence des termes rotationnels de degré élevé, il n'en est pas de même pour les termes vibrationnels z^0_{3333} et a_{33333}. On admet en général, qu'un développement est convergent si le rapport des termes successifs est voisin de 1/30 ; or, si on considère la figure 28, on s'aperçoit que si tel est bien le cas pour les termes g^0_3, x^0_{33} et y^0_{333} (points $v_3 = 1$), les rapports entre z^0_{3333} et y^0_{333} d'une part et z^0_{3333} et a_{33333} d'autre part, sont beaucoup plus importants. De plus, les rapports $v_3 z^0_{3333}/y^0_{333}$ et $v_3 a_{33333}/z^0_{3333}$ croissent avec la valeur de v_3 pour atteindre respectivement les valeurs 0,25 et 0,6 pour $v_3 = 12$! Ces problèmes de convergence du développement de l'énergie ont été soulignés au niveau théorique par Jacques Bordé [40].

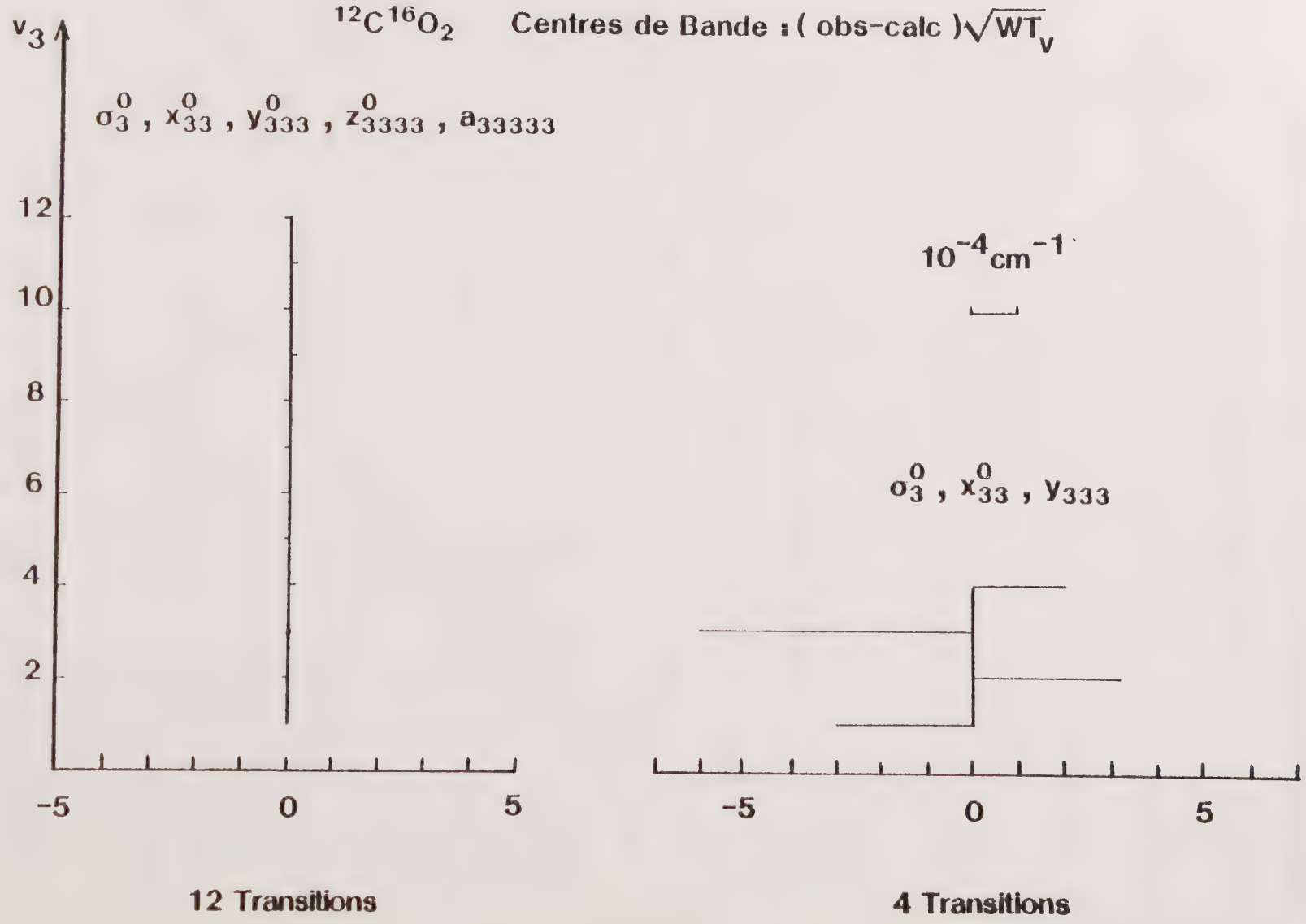

$^{12}C^{16}O_2$ Centres de Bande : (obs-calc) $\sqrt{WT_v}$
v_3
σ_3^0 , x_{33}^0 , y_{333}^0 , z_{3333}^0 , a_{33333}
12
10
8
6
4
2
-5
0
5
12 Transitions
$10^{-4}cm^{-1}$
σ_3^0 , x_{33}^0 , y_{333}
-5
0
5
4 Transitions

Figure 29A

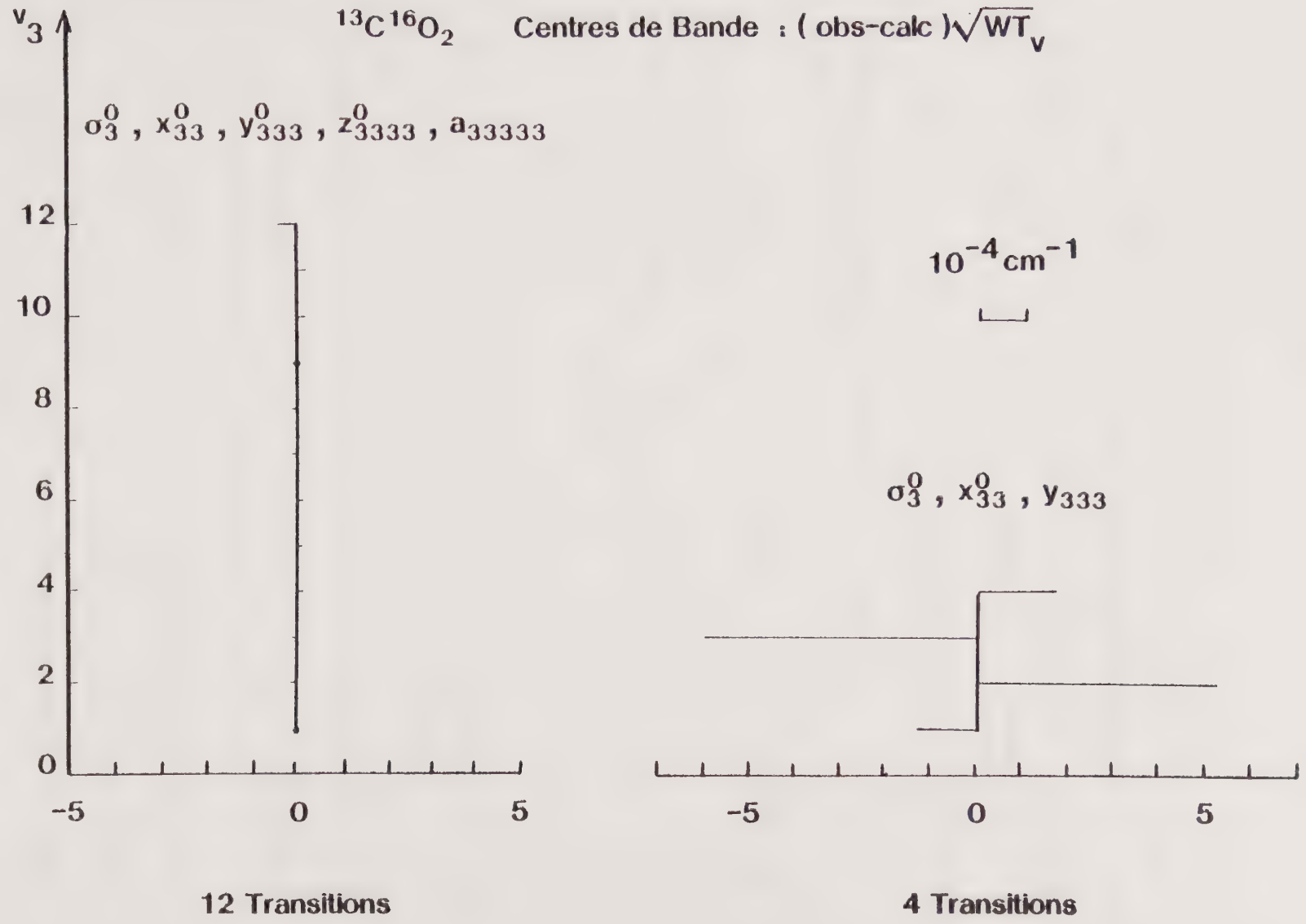

$^{13}C^{16}O_2$ Centres de Bande : (obs-calc)$\sqrt{WT_v}$
ν_3
σ_3^0 , x_{33}^0 , y_{333}^0 , z_{3333}^0 , a_{33333}
12
10
8
6
4
2
0
-5
0
5
12 Transitions
10^{-4} cm^{-1}
σ_3^0 , x_{33}^0 , y_{333}
-5
0
5
4 Transitions

Figure 29B

EFFET ISOTOPIQUE : $^{n}C^{m}O_2$

Espèces isotopiques / Valeurs calculées	m = 16		m = 18	
	n = 12	n = 13	n = 12	n = 13
I_0 (10^{-40} g.cm^2)	71.73720 (1)	71.73380 (2)	80.71458 (2)	80.71066 (5)
ΔI_0 (10^{-40} g.cm^2)	0.00339 (3)		0.00392 (7)	
r_0 (10^{-8} cm)	1.1620864 (1)	1.1620589 (1)	1.1620025 (2)	1.1619742 (3)
$\Delta r_0(m)$ (10^{-8} cm)	0.0000275 (2)		0.0000283 (5)	

Espèces isotopiques / Valeurs calculées	n = 12		n = 13	
	m = 16	m = 18	m = 16	m = 18
$\Delta r_0(n)$ (10^{-8} cm)	0.0000839 (3)		0.0000847 (4)	

$$\begin{cases} \Delta I_0 = I_0(^{12}C^{m}O_2) - I_0(^{13}C^{m}O_2) \\ \Delta r_0(m) = r_0(^{12}C^{m}O_2) - r_0(^{13}C^{m}O_2) \\ \Delta r_0(n) = r_0(^{n}C^{16}O_2) - r_0(^{n}C^{18}O_2) \end{cases}$$

Tableau 36

On peut alors se demander si l'expression correspondant au développement normal de l'énergie arrêté à l'ordre 4 (terme correspondant y^0_{333}) est satisfaisante, même pour reproduire seulement les centres de bande des quatre premières transitions vibrationnelles Σ-Σ. La figure 29 montre les résultats obtenus pour deux espèces isotopiques $^{12}C^{16}O_2$ et $^{13}C^{16}O_2$, en limitant volontairement le nombre de transitions concernées à 4.

Il semble donc bien qu'à la précision à laquelle nous sommes arrivés, un tel développement soit inadapté.

b) Deuxième remarque : relations isotopiques

Les paramètres moléculaires que nous avons déterminés pour les quatre espèces isotopiques sont des paramètres rapportés au niveau fondamental. Ceci est très important à rappeler si nous voulons comparer les valeurs obtenues pour les différentes espèces, les relations isotopiques ne s'appliquant en toute rigueur qu'aux constantes à l'équilibre. Néanmoins, à partir des constantes du niveau fondamental, nous avons calculé les moments d'inertie des molécules et nous en avons déduit les distances moyennes interatomiques dans l'état $00^0 0$. Les résultats apparaissent dans le tableau 36 où la précision sur les valeurs est de l'ordre de quelques unités sur le dernier chiffre.

A l'équilibre, nous devrions avoir égalité des moments d'inertie pour les molécules : $^{16}O^{12}C^{16}O$ et $^{16}O^{13}C^{16}O$ d'une part et $^{18}O^{12}C^{18}O$ et $^{18}O^{13}C^{18}O$ d'autre part. On constate que pour l'état $00^0 0$, ces égalités sont vérifiées à 5.10^{-5} près en valeur relative.

Toujours *à l'équilibre*, les distances internucléaires devraient être identiques pour les quatre molécules isotopiques.

Si on regarde les résultats obtenus pour le niveau fondamental, on peut en déduire que l'amplitude du point zéro de vibration dépend très peu de la nature du carbone ; la variation des distances, lorsqu'on substitue les carbones est inférieure

X		$X(^{12}C^{n}O_2) / X(^{13}C^{n}O_2)$		$X(^{n}C^{16}O_2) / X(^{n}C^{18}O_2)$	
		n = 16	n = 18	n = 12	n = 13
B_{00^0O}	A	0.9999531	0.9999515	1.1251476	1.1251460
	B	0.9999527 (5)	0.9999514 (8)	1.1251426 (5)	1.1251412 (8)
a_3^o	A	1.037559	1.03799	1.129595	1.13006
	B	1.038411 (7)	1.03858 (1)	1.128577 (7)	1.12876 (1)
γ_{33}^o	A	1.06	1.06	1.15	1.15
	B	1.22 (1)	1.19 (2)	0.961 (8)	0.94 (2)
D_{00^0O}	A	1.0006	1.001	1.2663	1.256
	B	1.0001 (7)	0.999 (1)	1.2642 (6)	1.263 (1)
β_3^o	A	1.009	1.01	1.33	1.33
	B	0.889 (9)	0.84 (3)	1.51 (2)	1.42 (4)
δ_{33}^o	A				
	B	0.49 (6)	0.49 (8)	2.3 (2)	2.3 (5)

- A : From calculated values (CHEDIN)
- B : Present work

X		$X(^{12}C^{n}O_2) / X(^{13}C^{n}O_2)$		$X(^{n}C^{16}O_2) / X(^{n}C^{18}O_2)$	
		n = 16	n = 18	n = 12	n = 13
$\bar{B}_{01^10}$	A	1.0000496	1.000048	1.1251064	1.125105
	B	1.0000510 (8)	1.000045 (3)	1.1251033 (8)	1.125096 (3)
q_o	A	0.9716	0.9707	1.2470	1.2458
	B	0.9717 (8)	0.9721 (9)	1.2452 (8)	1.2458 (8)
$\bar{D}_{01^10}$	A	1.0013	1.001	1.2663	1.256
	B	1.0016 (7)	1.002 (1)	1.2646 (7)	1.255 (4)
μ_o	A	0.97	0.97	1.4	1.4
	B	0.92 (20)		1.6 (2)	

- A : From calculated values (CHEDIN)
- B : Present work

Tableau 37

à 3.10^{-5} Å. Si on substitue les oxygènes en gardant le même carbone, la variation d'amplitude est un peu plus importante mais reste inférieure à 9.10^{-5} Å.

Encouragés par ces premiers résultats, nous avons choisi d'approfondir ces questions en faisant appel aux valeurs des paramètres rovibrationnels calculés par Chédin [25] à partir d'un modèle théorique qui prend en compte les effets isotopiques.

Sur le tableau 37 suivant, nous donnons, pour un certain nombre de paramètres X, les comparaisons entre la valeur théorique des rapports $X(^{12}C^{n}O_2/^{13}C^{n}O_2)$ et $X(^{n}C^{16}O_2)/^{n}C^{18}O_2)$ et leur valeur expérimentale. On peut constater pour les constantes B_v, D_v du niveau fondamental et les constantes moyennes du niveau $01^{1}0$ (B_v, D_v, q^0, μ^0), un excellent accord entre les rapports théoriques et expérimentaux, les différences étant de l'ordre de quelques 10^{-7} sur les B_v et quelques 10^{-4} sur les D_v, ce qui correspond à notre précision relative. Pour les autres coefficients α_3^0, γ_{33}^0, β_3^0 l'accord est évidemment moins bon car ces coefficients sont pour nous des coefficients effectifs qui contiennent une contribution due à l'interaction de Coriolis.

Enfin, considérons le tableau 38 et la figure 30 qui présentent les mêmes comparaisons mais cette fois sur les paramètres vibrationnels. On constate une fois de plus, que l'accord est bon entre les rapports théoriques et expérimentaux, cependant moins bon que celui correspondant aux constantes rotationnelles, les différences sont de l'ordre de :

- quelques 10^{-6} sur σ_3^0 alors que la précision relative expérimentale est de l'ordre de 10^{-8},
- quelques 7.10^{-5} sur x_{33}^0 (précision relative expérimentale 2.10^{-6}),
- pour le coefficient y_{333}^0 l'accord est nettement moins bon.

Nous nous heurtons, là encore, au problème du développement de l'énergie arrêté à l'ordre 4, ce qui correspond au terme

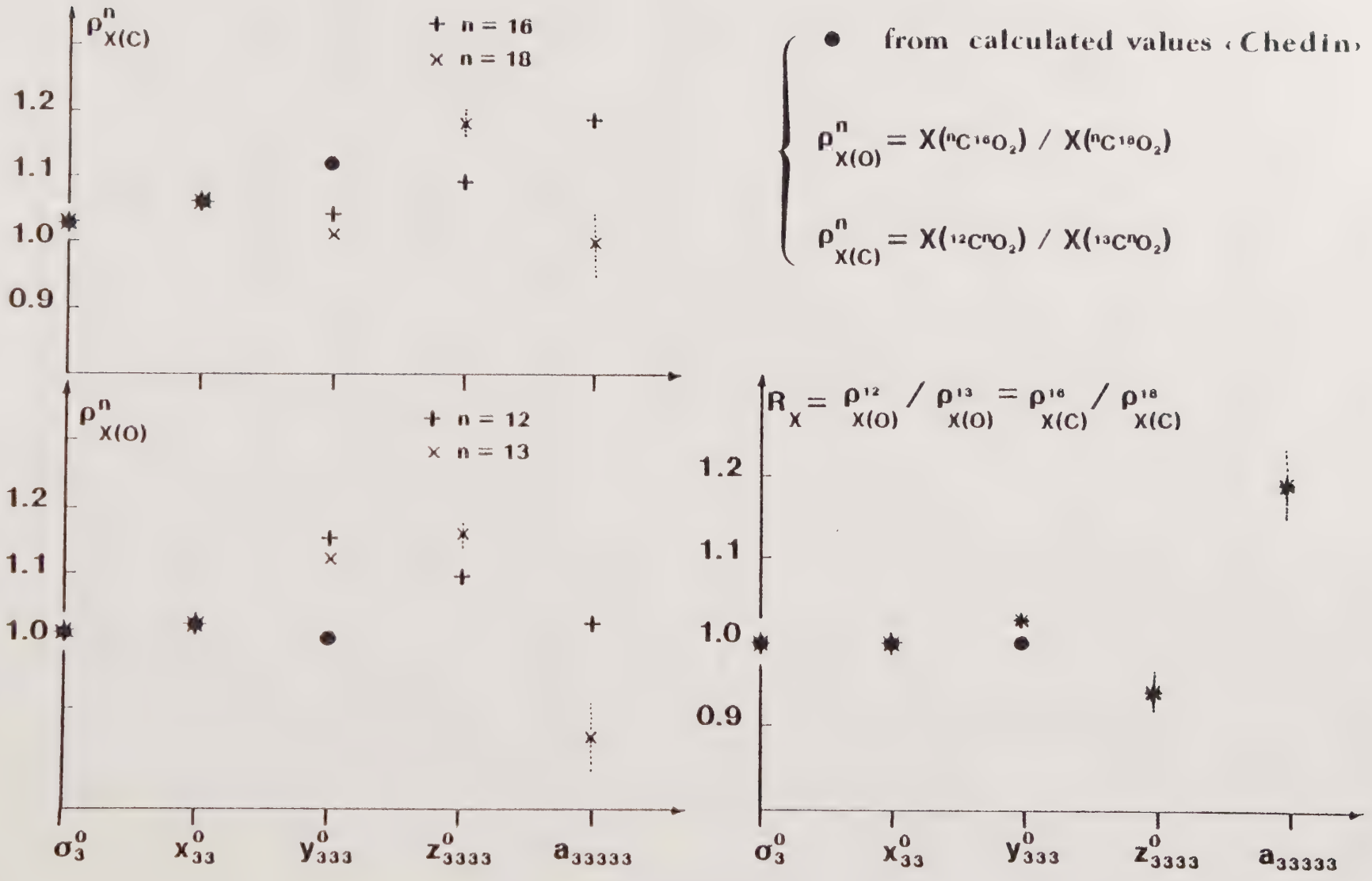

$\rho^n_{X(C)}$
+ n = 16
× n = 18
1.2
1.1
1.0
0.9
$\rho^n_{X(O)}$
+ n = 12
× n = 13
1.2
1.1
1.0
σ^0_3
x^0_{33}
y^0_{333}
z^0_{3333}
a_{33333}
● from calculated values ‹Chedin›
$\rho^n_{X(O)} = X(^nC^{16}O_2) / X(^nC^{18}O_2)$
$\rho^n_{X(C)} = X(^{12}C^nO_2) / X(^{13}C^nO_2)$
$R_X = \rho^{12}_{X(O)} / \rho^{13}_{X(O)} = \rho^{16}_{X(C)} / \rho^{18}_{X(C)}$
1.2
1.1
1.0
0.9
σ^0_3
x^0_{33}
y^0_{333}
z^0_{3333}
a_{33333}

Figure 30

y^0_{333} pour la vibration. Si on regarde la figure 30, on constate de même, que les rapports $\rho^n_x(C)$ pour n = 16 et 18 sont identiques pour σ^0_3 et x^0_{33} mais qu'apparait un désaccord qui va s'amplifiant pour les termes z^0_{3333} et a_{33333}. On peut faire les mêmes remarques en ce qui concerne les rapports $\rho_x(0)$, remarques soulignées encore si on considère le rapport R_X.

Nous ne pouvons guère aller plus loin dans l'analyse de nos résultats car il semble évident, qu'à la précision à laquelle nous sommes arrivés, les éléments théoriques sont insuffisants pour rendre compte, au même degré de précision, des valeurs expérimentales.

X		$X(^{12}C^nO_2) / X(^{13}C^nO_2)$		$X(^nC^{16}O_2) / X(^nC^{18}O_2)$	
		n = 16	n = 18	n = 12	n = 13
σ^o_3	A	1.02893302	1.02988760	1.01520609	1.01614793
	B	1.02893990 (1)	1.02989436 (2)	1.01520764 (2)	1.01614936 (2)
x^o_{33}	A	1.065393	1.066909	1.023164	1.024621
	B	1.065467 (2)	1.066937 (5)	1.023168 (2)	1.024580 (4)
y^o_{333}	A	1.123	1.120	1.009	1.006
	B	1.042 (1)	1.014 (7)	1.153 (2)	1.123 (7)
z^o_{3333}	A				
	B	1.115 (3)	1.18 (2)	1.094 (3)	1.16 (2)
a_{33333}	A				
	B	1.195 (6)	1.00 (5)	1.025 (4)	0.86 (5)

- A : FROM CALCULATED VALUES (CHEDIN)
- B : PRESENT WORK

Tableau 38

TROISIEME PARTIE

INTENSITES, POPULATIONS, TEMPERATURES

CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES

A. INTENSITE DES RAIES

1. COEFFICIENT D'ABSORPTION, INTENSITE INTEGREE D'UNE RAIE : DEFINITIONS

Si on désigne par I_ν, le flux d'énergie de fréquence ν, qui pénètre dans une couche de gaz d'épaisseur $d\ell$, le flux d'énergie transmis est défini par la loi de BEER-LAMBERT :

$$dI_\nu = - I_\nu(\ell) k(\nu).p d\ell$$

où $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption du milieu par unité de longueur et de pression à la fréquence ν.

Le phénomène d'absorption est dû au passage d'un certain nombre de molécules d'un état inférieur n à un état supérieur n' défini par :

$$dN_n = N_n B_{n' \leftarrow n} \rho(\nu)$$

où $B_{n' \leftarrow n}$ est le coefficient d'absorption d'EINSTEIN mesurant la probabilité pour qu'une molécule passe de l'état n à l'état n', $\rho(\nu)$ est la densité de rayonnement présent dans le milieu et N_n le nombre de molécules par unité de volume dans l'état n.

La transition de l'état n' à l'état inférieur n peut se faire :

a) <u>spontanément</u> avec une probabilité $A_{n' \rightarrow n}$ qui définit la durée de vie naturelle $\tau = 1/A_{n' \rightarrow n}$ du niveau n', la diminution de population étant, si $N_{n'}$ est la population du niveau supérieur :

$$dN_{n'} = A_{n' \rightarrow n} N_{n'}$$

b) de <u>façon induite</u>, la présence de rayonnement dans le milieu provoquant, par émission stimulée, le retour de l'état n' à l'état n d'un nombre de molécules défini par :

$$dN_{n'} = B_{n'\to n} N_{n'} \rho(\nu)$$

On montre [41] d'une part que, si g_n et $g_{n'}$ sont les degrés de dégénérescence attachés aux niveaux n et n' :

$$g_n B_{n'\leftarrow n} = g_{n'} B_{n'\to n}$$

d'autre part que $A_{n'\to n}$ et $B_{n'\to n}$ sont liés par la relation :

$$A_{n'\to n} = \frac{8\pi h \nu^3_{n'\to n}}{c^3} B_{n'\to n}$$

où $\nu_{n'\to n}$ représente la fréquence de la transition n' → n.
Si on considère une raie possédant une certaine largeur spectrale, l'énergie absorbée dans tout le domaine spectral occupé par la raie est :

$$-\int_\nu dI_\nu d\nu = h\nu_{n'\to n}(N_n B_{n'\leftarrow n} - N_{n'} B_{n'\to n}) c(\nu) d\ell$$

Or l'énergie I_ν correspond au flux qui traverse une surface unité pendant l'unité de temps d'où :

$$I_\nu = \rho(\nu) c$$

où c est la vitesse de la lumière.
Si $\rho(\nu)$ peut être considéré comme constant dans le domaine spectral considéré, on a :

$$-\int_\nu dI_\nu d\nu = +\int_\nu I_\nu(\ell) k(\nu) p.d\ell = c\rho(\nu) d\ell \int_\nu k(\nu) d\nu$$

soit encore :

$$\int_\nu k(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{n'\to n}}{c} B_{n'\to n}\left[N_n \frac{B_{n'\leftarrow n}}{B_{n'\to n}} - N_{n'}\right]$$

$$\int_\nu k(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{n'\to n}}{c} B_{n'\to n} g_{n'}\left[\frac{N_n}{g_n} - \frac{N_{n'}}{g_{n'}}\right]$$

Cette expression $\int_{\nu} k(\nu)d\nu$ définit l'intensité intégrée S de la raie considérée.

Si on tient compte de la relation qui lie $B_{n'\to n}$ et $A_{n'\to n}$ on obtient :

$$S = g_{n'} A_{n'\to n} \frac{c^2}{8\pi \nu^2_{n'\to n}} \left[\frac{N_n}{g_n} - \frac{N_{n'}}{g_{n'}}\right]$$

2. EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE D'UNE RAIE DE ROVIBRATION POUR UNE MOLECULE LINEAIRE

Si on considère une transition entre deux niveaux $n(v,\ell,J,M)$ et $n'(v',\ell',J',M')$ où v,ℓ,J sont respectivement les nombres quantiques de vibration, de rotation et M le nombre quantique magnétique, ces niveaux n'étant pas dégénérés ($g_n = g_{n'} = 1$) la probabilité d'émission spontanée $A_{n'\to n}$ s'écrit :

$$A_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \left(\nu_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM}\right)^3 \left| R_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM} \right|^2$$

où $\left| R_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM} \right|^2 = \langle v\ell JM | \mu | v'\ell'J'M' \rangle$

μ étant le moment dipolaire de la molécule, d'où :

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc} \left(\nu_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM}\right) \left[N_{v\ell JM} - N_{v'\ell'J'M'}\right] \left| R_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM} \right|^2$$

En fait tous les sous-niveaux M d'un niveau (v,ℓ,J) ont même énergie $E_{v,\ell,J}$ en l'absence de champ électrique ou magnétique et toutes les transitions $v\ell JM \to v'\ell'J'M'$ donnent lieu à des raies de même fréquence ; le degré de dégénérescence de ces niveaux est :

$$g_{v\ell J} = g_{v\ell} g_J = g_{v\ell}(2J+1)$$

On peut alors écrire :

$$\sum_{MM'} A_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM} = g_{v'\ell'J'} A_{v'\ell'J'\to v\ell J}$$

$$= \frac{64\pi^4}{3hc^3}\left(\nu_{v'\ell'J'\to v\ell J}\right)^3 \sum_{MM'} \left|R_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM}\right|^2.$$

où $$\sum_{MM'} \left|R_{v'\ell'J'M'\to v\ell JM}\right|^2 = g_{v'\ell'J'} \left|R_{v'\ell'J'\to v\ell J}\right|^2$$

$R_{v'\ell'J'\to v\ell J}$ ainsi défini est le moment de la transition rovibrationnelle $n'(v'\ell'J') \to n(v\ell J)$. Le calcul des éléments matriciels qui définissent les moments de transition conduit à l'expression [41],[42] :

$$\left|R_{v'\ell'J'\to v\ell J}\right|^2 = \frac{g_{v'\ell'}}{g_{v'\ell'J'}} \left|R_{v'\ell'\to v\ell}(J)\right|^2 S_{(J'\to J)}$$

où $S_{(J'\to J)}$, pour une transition $\Delta\ell = 0$, est donné par :

$$S_{(J'\to J)} = \frac{m^2 - \ell^2}{|m|}$$

$$\left\{\begin{array}{ll} \text{avec } m = -J & \text{pour les raies de la branche P} \\ \quad m = J+1 & \text{pour les raies de la branche R} \end{array}\right.$$

$R_{v'\ell'\to v\ell}(J)$, moment de transition relatif à un oscillateur tournant, peut s'exprimer sous la forme :

$$\left|R_{v'\ell'\to v\ell}(J)\right|^2 = \left|R_{v'\ell'\to v\ell}\right|^2 F(m)$$

où F(m) est le terme d'interaction vibration rotation dit coefficient d'Herman et Wallis et $R_{v'\ell'\to v\ell}$ le moment de transition associé à la transition purement vibrationnelle $(v'\ell'\to v\ell)$. On obtient ainsi :

$$A_{v'\ell'J'\to v\ell J} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\left(\nu_{v'\ell'J'\to v\ell J}\right)^3 \frac{m^2-\ell^2}{m} \left|R_{v'\ell'\to v\ell}\right|^2 F(m)$$

d'où la valeur de l'intensité intégrée exprimée en $cm^{-1} s^{-1}$:

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc} \left(\nu_{v'\ell'J' \to v\ell J}\right)\left[\frac{N_{v\ell J}}{g_{v\ell J}} - \frac{N_{v'\ell'J'}}{g_{v'\ell'J'}}\right] \frac{m^2 - \ell^2}{|m|} g_{v'\ell'} \left|R_{v'\ell' \to v\ell}\right|^2 F(m) \qquad (IX)$$

Le signe de S va dépendre des populations respectives des niveaux $N_{v\ell J}$ et $N_{v'\ell'J'}$: si $N_{v\ell J} > N_{v'\ell'J'}$, le milieu est absorbant, S est positif ; si au contraire le milieu est en état d'inversion $N_{v'\ell'J'} > N_{v\ell J}$, le milieu est amplificateur et S est négatif.

3. CAUSES D'ELARGISSEMENT DES RAIES

Nous avons défini l'absorption intégrée S comme $\int_\nu k(\nu)d\nu$ où $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption du milieu considéré. S représente donc l'aire limitée par la courbe $k(\nu)$ en fonction de ν.

$k(\nu)$ dépend de la distribution $\vartheta(\nu)$ qui définit le profil spectral de la raie considérée dans le milieu considéré et lui est proportionnel soit :

$$k(\nu) = K\,\vartheta(\nu)$$

avec $\int_\nu \vartheta(\nu)d\nu = 1$

Si on intègre l'expression précédente, il vient :

$$S = \int_\nu k(\nu)d\nu = K \int_\nu \vartheta(\nu)d\nu = K$$

d'où :

$$k(\nu) = S\,\vartheta(\nu)$$

$k(\nu)$ dépend donc de deux facteurs : S que nous venons de définir et $\vartheta(\nu)$ la distribution d'intensité, c'est-à-dire la forme des raies. La variation de $k(\nu)$ avec la fréquence définit le profil de la raie considérée et dépend des mécanismes d'élargissement de cette raie.

a) Largeur naturelle des raies

On a défini précédemment une probabilité d'émission spontanée $A_{n' \to n}$ pour un niveau n', cette probabilité n'étant pas nulle, il en résulte que le niveau n' a une durée de vie mesurée par $\tau_{n'} = 1/A_{n' \to n}$. Cette limitation de durée de vie du niveau excité entraine une incertitude ΔE sur la valeur de l'énergie ; en effet $\Delta E = h\Delta\nu$ et si on considère la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$\Delta E \Delta t = \hbar$$

on a : $$\Delta\nu\Delta t = \Delta\nu\tau \simeq \frac{1}{2\pi}$$

La durée de vie naturelle $\tau_{n'}$ d'un niveau n' est définie à partir des probabilités de transition spontanée du niveau n' vers tous les niveaux n possibles tels que $E_n < E_{n'}$:

$$\tau_{n'} = \frac{1}{\sum_{n<n'} A_{n' \to n}} = \frac{1}{\Gamma_{n'}}$$

La distribution d'intensité de la raie considérée (de fréquence $\nu_{n'n}$) est représentée par une forme de Lorentz [41] :

$$\mathcal{J}(\nu)d\nu = \frac{\Gamma_{n'n}\, d\nu}{4\pi^2\left(\nu-\nu_{n'n}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_{n'n}}{2}\right)^2}$$

où $$\Gamma_{n'n} = \frac{1}{\tau_{n'}} + \frac{1}{\tau_n}$$

On en déduit immédiatement :

$$k(\nu) = \frac{S\Gamma_{n'n}}{4\pi^2\left(\nu-\nu_{n'n}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_{n'n}}{2}\right)^2}$$

On définit la demi-largeur de raie à mi-hauteur comme le domaine spectral dans lequel le coefficient d'absorption est compris entre k_{max} et $k_{max}/2$, k_{max} étant le coefficient d'absorption au sommet de la raie,

soit γ_N cette demi-largeur à mi-hauteur :

$$\gamma_N = \frac{\Gamma_{n'n}}{4\pi}$$

d'où la valeur du coefficient d'absorption au sommet de la raie ($\nu = \nu_{n'n}$) :

$$k(\nu_{n'n}) = k_{max} = \frac{4S}{\Gamma_{n'n}} = \frac{S}{\pi\gamma_N}$$

b) Elargissement par effet Doppler

Dans les gaz aux faibles pressions ($p \leq 0{,}8$ T environ pour CO_2), la largeur spectrale de la raie est due essentiellement à l'effet Doppler résultant de l'agitation thermique. Considérons une transition d'un niveau n' vers un niveau n. A l'intérieur du gaz, les molécules ne sont pas au repos ; la fréquence du rayonnement qu'elles absorbent est donc :

$$\nu = \nu_{n'n}\left(1 - \frac{v_z}{c}\right)$$

où v_z est la projection de leur vitesse v sur la direction de propagation.

La probabilité qu'il existe une molécule dont la vitesse soit comprise entre v_z et $v_z + dv_z$ est donnée par une loi de Boltzmann :

$$\chi(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp - \left(\frac{mv_z^2}{2kT}\right)$$

où m est la masse d'une molécule, k la constante de Boltzmann.

Compte tenu de la relation qui lie v_z à ν, c'est aussi la probabilité d'observer une fréquence comprise entre $|\nu-\nu_{n'n}|$ et $|\nu-\nu_{n'n}| + d\nu$ telle que :

$$(\nu-\nu_{n'n}) = \frac{\nu_{n'n} v_z}{c}$$

La distribution d'intensité a, de ce fait, une forme de Gauss :

$$\vartheta(\nu)d\nu = \left(\frac{mc^2}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{1}{\nu_{n'n}} \exp - \left[\frac{mc^2}{2kT}\left(\frac{\nu-\nu_{n'n}}{\nu_{n'n}}\right)^2\right]d\nu$$

soit au sommet de la raie :

$$k_D(\nu_{n'n}) = \frac{S}{\gamma_D}\sqrt{\frac{\ell n\ 2}{\pi}} \qquad (X)$$

où γ_D est la demi-largeur à mi-hauteur :

$$\gamma_D = \left(\frac{2kT\ \ell n\ 2}{mc^2}\right)^{1/2} \nu_{n'n}$$

c) Elargissement par collisions

Les collisions intermoléculaires tendent à réduire la durée de vie des niveaux excités. Pour un niveau n', on définit la durée de vie collisionnelle par :

$$(\tau_{n'})_c = \frac{1}{\sum_n f_{n'n}}$$

où $f_{n'n}$ est la probabilité de transition d'un niveau n' vers un niveau n par unité de temps ; elle est proportionnelle au nombre de collisions subies par une molécule par unité de temps et à l'efficacité de tels chocs pour produire une transition n'→n. La durée de vie effective $(\tau_n)_{eff}$ du niveau n est alors donnée par la relation :

$$\left(\frac{1}{\tau_n}\right)_{eff} = \frac{1}{(\tau_n)_r} + \frac{1}{(\tau_n)_c} = (\tau_n)_{eff}$$

où $(\tau_n)_r$ et $(\tau_n)_c$ sont les durées de vie radiative et collisionnelle du niveau n.

Si on considère une transition radiative n'→n, la distribution de la raie correspondant à cette transition est encore une forme de Lorentz :

$$\mathcal{J}(\nu)d\nu = \frac{(\Gamma_{n'n})_{eff}\, d\nu}{4\pi^2(\nu-\nu_{n'n})^2 + \left(\frac{\Gamma_{n'n}}{2}\right)^2_{eff}}$$

où $$(\Gamma_{n'n})_{eff} = (\Gamma_n)_{eff} + (\Gamma_{n'})_{eff}$$

Au sommet de la raie on aura :

$$k_L(\nu)_{n'n} = \frac{4S}{(\Gamma_{n'n})_{eff}} = \frac{S}{\pi\gamma_L}$$

avec γ_L la demi-largeur à mi-hauteur :

$$\gamma_L = \frac{(\Gamma_{n'n})_{eff}}{4\pi}$$

La demi-largeur naturelle des raies étant très faible devant la demi-largeur collisionnelle, peut être considérée comme négligeable de sorte que γ_L (résultant uniquement des collisions) sera proportionnelle à ce nombre de collisions dans le milieu à une température donnée, donc au nombre de molécules par unité de volume, soit encore à la pression :

$$\gamma_L = \gamma_L^o \frac{p}{p_o}\sqrt{\frac{T_o}{T}}$$

Sachant que l'intensité intégrée S est proportionnelle à la pression, soit $S = S_o\frac{p}{p_o}$ on aura :

$$k_L(\nu_{n'n}) = \frac{S_o}{\pi\gamma_L^o}\sqrt{\frac{T}{T_o}}$$

Le coefficient d'absorption au sommet d'une raie de profil Lorentzien est donc indépendant de la pression.

d) Cas général

Pour des pressions comprises entre environ 0,8 et 200 T, l'effet Doppler et l'effet collisionnel contribuent l'un et

l'autre à l'élargissement des raies ; en un point ν' la distribution correspondant au coefficient d'absorption k d'une raie spectrale est le produit de convolution de ces deux formes limites [41] :

$$k_{DL}(\nu) = S \int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta_L(x-y)\vartheta_D(y)\,dy$$

où $x = \nu - \nu_{n'n}$, $y = \nu' - \nu_{n'n}$ et ϑ_L et ϑ_D représentent les distributions qui définissent respectivement les profils Lorentz et Doppler.

Les fonctions qui sont les produits de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction de dispersion sont appelées les fonctions de Voigt ; on les caractérise par les paramètres β_1 et β_2 :

$$\beta_1 = \gamma_L \qquad \beta_2 = \frac{\gamma_D}{\sqrt{\ln 2}}$$

d'où

$$k_{DL}(\nu) = S \frac{1}{\pi\gamma_L} \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp-(y^2/\beta_2^2)}{1 + \left(\frac{x-y}{\beta_1}\right)^2}\,dy$$

Pour calculer cette intégrale, on pose :

$$a = \beta_1/\beta_2 = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}$$

$$t = \frac{y}{\beta_2} = \frac{\nu' - \nu_{n'n}}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}$$

d'où :

$$k_{DL}(\nu) = \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - t^2}{a^2 + \left(\frac{x}{\beta_2} - t\right)^2}\,dt$$

On a vu que l'expression $\frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$ représentait le coefficient d'absorption au sommet d'une raie de forme Doppler. On peut donc écrire :

$$k_{DL}(\nu) = k_D(\nu_{n'n}) \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - t^2}{a^2 + \left(\frac{x}{\beta_2} - t\right)^2} dt$$

Si $\nu = \nu_{n'n}$, on obtient le coefficient d'absorption au sommet de la raie, soit :

$$k_{DL}(\nu_{n'n}) = k_D(\nu_{n'n}) f(a)$$

avec
$$f(a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - t^2}{a^2 + t^2} dt \qquad (XI)$$

e) Notion de largeur équivalente

Nous avons vu que le flux d'énergie transmis à une fréquence ν par une couche de gaz d'épaisseur L sous pression p est donné par la loi de Beer Lambert :

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \exp -k_0(\nu) pL$$

où $k_0(\nu)$ représente le coefficient d'absorption rapporté à l'unité de pression.

La fraction d'énergie absorbée à la fréquence ν est donc :

$$\left(I_0(\nu) - I_t(\nu)\right) / I_0(\nu)$$

On appelle largeur équivalente d'une raie isolée la quantité :

$$W = \int_0^{\infty} \frac{I_0(\nu) - I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \int_0^{\infty} \left(1 - \exp -k_0(\nu) pL\right) d\nu$$

qui représente la surface comprise entre la courbe d'absorption et la ligne de base I_0.

Pour un milieu optiquement mince, c'est-à-dire pour lequel le produit $k_0(\nu)pL$ est petit, on peut écrire :

$$W = \int_0^{\infty} k_0(\nu) pL d\nu = S_0 pL$$

le rapport W/S_0pL tend donc vers 1 lorsque le produit $k_0(\nu)pL$ tend vers zéro.

4. EMISSION ET AUTOABSORPTION [43]

Considérons un gaz à la pression p et à la température T à l'intérieur d'une cuve excitée de longueur L. Soit N le nombre de molécules par unité de volume. L'intensité L, émise par unité de surface, par une tranche d'épaisseur dx du gaz, parallèle à l'axe de la cuve, dans le domaine spectral occupé par la raie d'émission correspondant à la transition rovibrationnelle $v_1'v_2'\ell'v_3'J' \rightarrow v_1v_2\ell v_3J$, s'exprime sous la forme :

$$d^2I(x,\nu) = Nh\nu_0 A dx d\Im(\nu)$$

où ν_0 est la fréquence centrale de la raie
$\Im(\nu)$ est la fonction de distribution définissant le profil spectral
A le coefficient d'émission spontanée.

Or on a vu que $\Im(\nu) = k(\nu)/S$ où $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption et S l'intensité intégrée pour la raie d'émission considérée. Cette énergie émise par la couche dx va ensuite être réabsorbée par les couches successives de gaz de longueur (L-x) avant de sortir de la cuve.

Si on considère que le coefficient d'absorption rapporté à l'unité de pression $k_0(\nu)$ est constant quel que soit x dans la zone excitée, on aura :

$$d^2I(x,\nu) = Nh\nu_0 A \frac{k_0(\nu)}{S_0} \left[\exp -\left(k_0(\nu)[L-x]p\right)\right] dx d\nu$$

l'intensité totale émise à la fréquence ν par la cuve est alors :

$$dI(\nu) = \int_{x=0}^{L} d^2I(x,\nu)dx = Nh\nu_0 \frac{A}{S_0 p}\left[1 - \exp\left(-k_0(\nu)pL\right)\right]$$

Si on considère maintenant tout le domaine spectral, l'intensité observée sera :

$$I_{obs} = \int_0^{\infty} dI(\nu)d\nu = \frac{Nh\nu_0 A}{S_0 p} \int_0^{\infty} \left(1 - \exp(-k_0(\nu)pL)\right)d\nu$$

Cette intégrale répond à la définition que nous avons donnée de la largeur équivalente W d'où :

$$I_{obs} = \frac{Nh\nu_0 A}{S_0 p} W$$

En l'absence de toute réabsorption du rayonnement, l'intensité spontanée émise par la cuve de longueur L serait :

$$I_{spon} = Nh\nu_0 AL$$

Si on considère une transition de vibration-rotation $\Delta\ell = 0$ $v_1'v_2'^{\ell}v_3'J' \rightarrow v_1 v_2^{\ell} v_3 J$, notée $v'J' \rightarrow vJ$, on obtient, compte tenu de l'expression qui définit le coefficient d'Einstein d'émission spontanée :

$$I_{spon} = N_{v'J'}L \frac{64\pi^4}{3c^3}(\nu_{v'J'\rightarrow vJ})^4 \frac{m^2-\ell^2}{|m|}\left|R_{v'\rightarrow v}\right|^2 F(m) \qquad \text{(XII)}$$

et $$I_{obs} = \frac{I_{spon}}{S_0 pL} W$$

On constate donc que l'intensité qui sort de la cuve sera d'autant plus proche de l'émission spontanée que le rapport W/S_0pL sera voisin de 1.

B. DISTRIBUTION DE POPULATION

Considérons l'expression donnant la valeur de l'énergie émise spontanément par des molécules dans un état rovibrationnel donné ; cette énergie est proportionnelle à la population du niveau considéré.

Lors de l'étude d'un milieu excité, on est amené à définir les populations des états internes d'énergie en termes de températures. Ces températures sont désignées sous les noms respectivement de température de vibration et de rotation.

A l'équilibre thermodynamique, ces températures de vibration et de rotation sont égales entre elles et égales à la température de translation.

Dans un milieu excité, on ne peut, en général, pas admettre une telle équipartition de l'énergie. Nous supposerons cependant qu'il n'existe qu'une seule température par degré de liberté.

Considérons une molécule possédant une suite discrète de niveaux vibrationnels appartenant à un mode de vibration unique. La population N_v du niveau v est définie par rapport à la population N_0 du niveau fondamental par :

$$\frac{N_v}{g_v} = N_0 \exp\left(- \frac{E_v - E_0}{k T_v}\right)$$

où T_v serait la température de vibration attachée au mode de vibration considéré.

Si on se limite à l'approximation harmonique :

$$E_v - E_0 = h\nu v$$

et le nombre total de molécules, égal à la somme N_v des molécules dans les différents états v, s'écrira :

$$N = N_0 + N_1 + \ldots + N_v + \ldots$$

$$N = N_0 \left[\frac{1}{1 - \exp\left(- \frac{h\nu}{kT_v} \right)} \right] = N_0 Q_v$$

où Q_v représente la fonction de partition ou somme des états de vibration. La population d'un niveau v quelconque est alors définie par la relation générale :

$$\frac{N_v}{g_v} = \frac{N}{Q_v} \exp\left(- \frac{h\nu}{kT_v} v \right)$$

Dans le cas des molécules triatomiques comme CO_2 qui possèdent plusieurs modes de vibration (4 modes dont deux formant un mode dégénéré), la formule précédente reste encore valable avec une bonne approximation à condition de poser :

$$Q_v = \prod_i \left(1 - \exp - \frac{h\nu_i v_i}{kT v_i} \right)^{-d_i}$$

où d_i est le degré de dégénérescence du mode de vibration i. Cette fonction de partition Q_v introduit la notion de température de vibration attachée à chaque mode de vibration de la molécule.

On a alors :

$$\frac{N_{v_1 v_2^{\ell} v_3}}{N} = \frac{g_v}{Q_v} \exp\left(- \frac{h\nu_1 v_1}{kT_{v_1}} \right) \exp\left(- \frac{h\nu_2 v_2}{kT_{v_2}} \right) \exp\left(- \frac{h\nu_3 v_3}{kT_{v_3}} \right)$$

où g_v représente le degré de dégénérescence du niveau vibrationnel $v_1 v_2^{\ell} v_3$.

Chaque niveau vibrationnel $v_1 v_2^{\ell} v_3$ désigné par v, possède une structure fine rotationnelle ; si on admet que les populations de ces sous-niveaux sont définies par une distribution de Bolzmann à une certaine température T_R dite température rotationnelle, a priori distincte de la température de translation, on peut écrire :

$$\frac{N_{vJ}}{g_{vJ}} = N_{vJ=0} \exp\left(-\frac{E_R}{kT_R}\right)$$

où E_R est l'énergie de rotation de la molécule : $E_R = hcB_v J(J+1)$ et $g_{vJ} = g_v(2J+1)$.

La population d'un niveau v est égale à la somme des populations de tous les niveaux J :

$$N_v = \sum_{J=0}^{\infty} N_{vJ} = N_{vJ=0} Q_R$$

où Q_R est la fonction de partition rotationnelle ; pour CO_2, on a, avec une bonne approximation $Q_R = \frac{kT_R}{2hcB_v}$, le facteur 1/2 provenant du fait qu'il n'existe qu'un niveau sur 2.

D'où :

$$\frac{N_{vJ}}{g_{vJ}} = \frac{N_v}{Q_R} \exp\left(-\frac{E_R}{kT_R}\right)$$

En portant la valeur de N_v obtenue précédemment en fonction du nombre total de molécules N, on obtient la valeur de la population N_{vJ} du niveau vJ :

$$\frac{N_{vJ}}{g_{vJ}} = \frac{N}{Q_v Q_R} g_v \exp -\left(\frac{hcB_v J(J+1)}{kT_R}\right) \times$$

$$\times \exp -\left(\frac{h\nu_1 v_1}{kT_{v_1}}\right) \exp -\left(\frac{h\nu_2 v_2}{kT_{v_2}}\right) \exp -\left(\frac{h\nu_3 v_3}{kT_{v_3}}\right)$$

MODELE DE BRADLEY MOORE [6]

Ce modèle admet que les niveaux d'énergie vibrationnels de la molécule de CO_2 définissent, dans l'hypothèse harmonique, deux sous-systèmes, l'un constitué par tous les niveaux appartenant au mode de vibration ν_3, l'autre par tous les niveaux appartenant aux modes ν_1 et ν_2. Ces deux sous-systèmes sont chacun en équilibre de Boltzmann, à deux températures distinctes notées respectivement T_{v_3} et $T_{v_1} = T_{v_2}$.

L'hypothèse d'une température vibrationnelle unique pour les modes ν_1 et ν_2 parait tout à fait justifiée par le fait que ces deux modes sont fortement couplés par la résonance de Fermi entre les niveaux $(10^00,02^00)_I$ et $(10^00,02^00)_{II}$ la relaxation de l'ensemble des deux modes étant alors définie par le transfert V-T à partir du niveau ν_2.

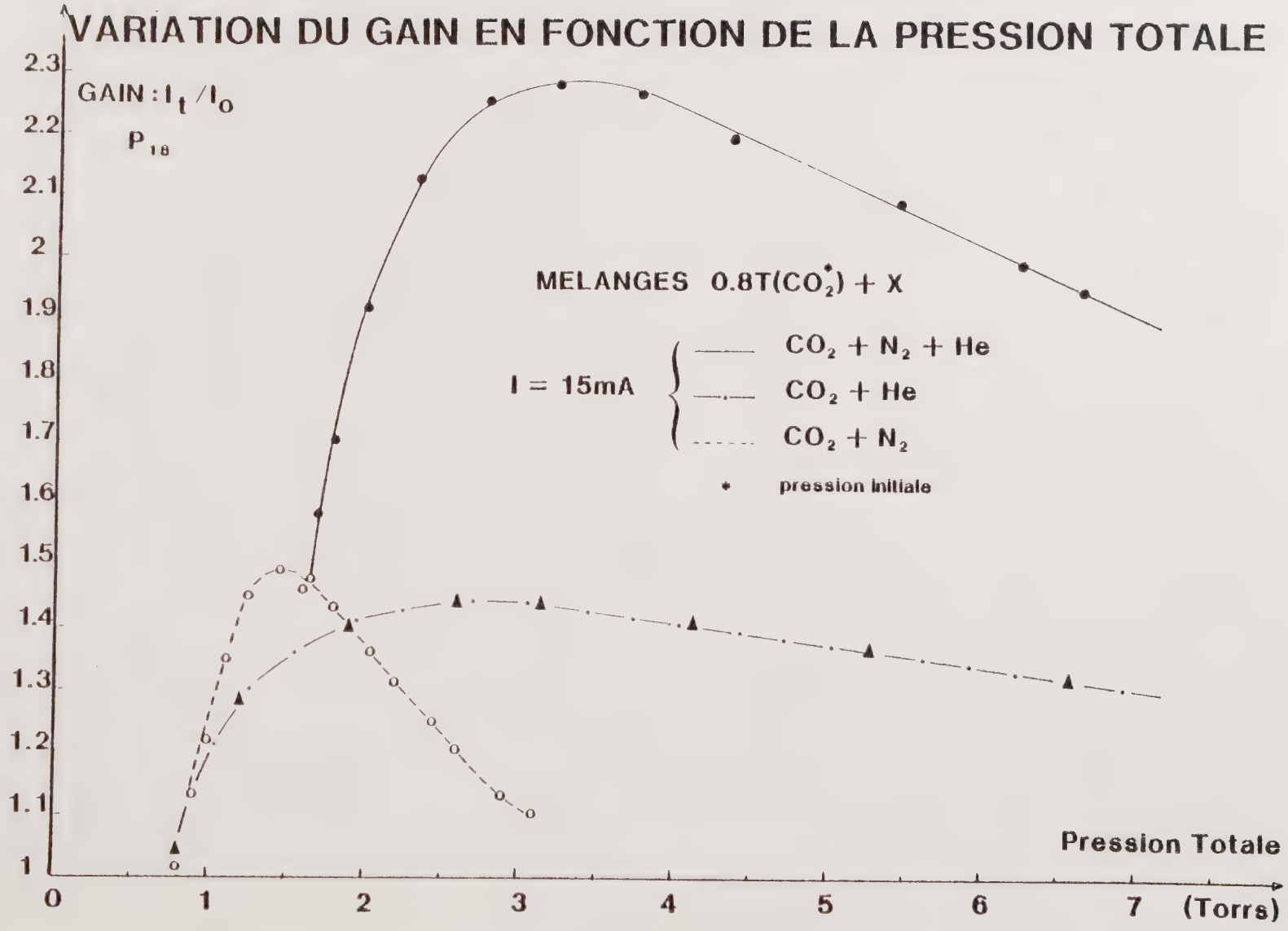

VARIATION DU GAIN EN FONCTION DE LA PRESSION TOTALE
GAIN : I_t / I_o
P_{18}
MELANGES 0.8T(CO_2^*) + X
I = 15mA
$CO_2 + N_2 + He$
$CO_2 + He$
$CO_2 + N_2$
* pression initiale
Pression Totale
(Torrs)
2.3
2.2
2.1
2
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1
0
1
2
3
4
5
6
7

Figure 31

CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. SPECTROSCOPIE AVEC SOURCE LASER

Nous avons décrit dans la première partie de ce travail, la méthode de mesure de gain ; la figure 31 donne un exemple des résultats obtenus pour les différents mélanges correspondant à une même intensité du courant d'excitation.

A partir de ces mesures, regroupées pour un même mélange et une même intensité du courant de décharge en fonction de m (figure 32), nous avons déduit, par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'amplification k^* ($S < 0$) au sommet de chacune des raies de vibrorotation de la transition $00^0 1-(10^0 0, 02^0 0)_I$ que nous désignerons dans tout ce qui suit par transition $\nu_3 \rightarrow \nu_1$, pour plus de simplicité et conformément aux anciens usages.

Compte tenu des conditions de pression, la forme des raies n'est pas uniquement définie par l'effet Doppler ; aussi avons-nous utilisé la formule suivante :

$$k^* = k_D^* f(a)$$

où k_D^* est le coefficient d'amplification au sommet d'une raie de forme Doppler, f(a) une fonction définie par l'équation XI. a représente alors le rapport des contributions des formes Doppler et Lorentz à la forme des raies dans les conditions de pression et de température propres à chacun des mélanges étudiés :

$$a = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}$$

Si on admet que les électrons et le champ électrique n'ont pas d'effet notable sur l'élargissement des raies, les valeurs de γ_L sont connues par des mesures d'absorption pour l'ensemble des raies de la transition vibrationnelle $\nu_3 \rightarrow \nu_1$ de CO_2, pur ou mélangé à l'azote ou à l'hélium [44,45].

VARIATION DU GAIN EN FONCTION DE M

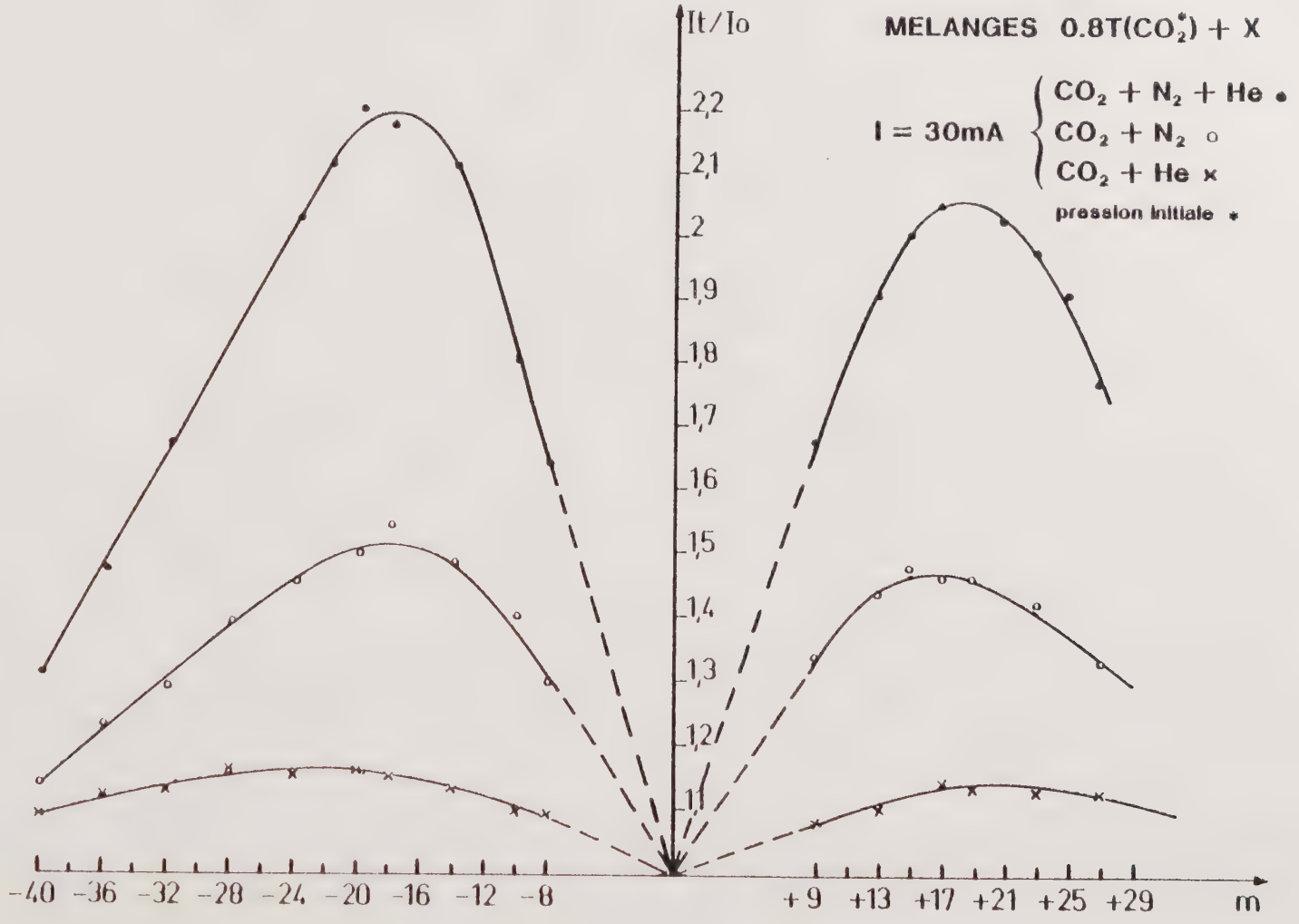


Figure 32

Dans l'expression donnant k^*, le coefficient k_D^* est donné par les équations IX et X où apparaissent le moment de transition ainsi que le coefficient d'Hermann et Wallis, F(m). Ces deux grandeurs ont été déterminées à partir des mesures d'absorption effectuées au Laboratoire dans des conditions de précision satisfaisantes [46] :

$$\begin{cases} \left|R_{00}{}^{0}{}_{1\leftarrow(10}{}^{0}{}_{0,02}{}^{0}{}_{0)_I}\right| = 4{,}01(2)10^{-2}\ D \\ F(m) = 1 - 0{,}0009(2)m - 0{,}00006(1)m^2 \end{cases}$$

Si on admet alors que les populations des niveaux rotationnels des états vibrationnels ν_1 et ν_3 sont définies par une distribution de Boltzmann associée à une température rotationnelle T_R a priori distincte de la température de translation, l'équation définissant k^* ne contient plus que trois inconnues. Il est alors possible de déterminer ces paramètres à savoir, les concentrations de molécules $N\nu_1/N$, $N\nu_3/N$ dans les niveaux vibrationnels ν_1 et ν_3 et la température de rotation, en utilisant une méthode d'approximation non linéaire au sens des moindres carrés.

Dans le but de pouvoir comparer ultérieurement nos résultats à ceux que l'on peut obtenir à partir des spectres de luminescence (pour les transitions entre niveaux élevés, F(m) n'est pas connu), nous avons également interprété tous les résultats expérimentaux en admettant F(m) = 1, ce qui constitue une très bonne approximation dans le domaine m = [-40,+29] dans lequel nous avons travaillé. Les valeurs trouvées pour $N\nu_1/N$, $N\nu_3/N$ sont alors systématiquement plus grandes et la température rotationnelle est de 15 à 20° K plus faible (influence du terme en m^2). Cependant l'écart entre les deux séries de valeurs des rapports de population est inférieur au domaine d'incertitude. L'approximation qui consiste à prendre F(m) = 1 dans le domaine m = [-40,+29] est donc satisfaisante compte tenu de la précision de nos mesures. Les résultats que nous présentons ont été obtenus en adoptant la valeur F(m) = 1.

Toutes les observations que nous avons faites ont mis en évidence les influences absolument opposées de l'azote et de l'hélium sur le gain dans les plasmas de CO_2.

a) Les températures de rotation et de translation

On constate sur la figure 33 qu'en présence d'une pression d'hélium croissante les deux températures, T_R et T_T, différentes, décroissent. Lorsque le rapport pHe/pCO_2 devient suffisamment grand, on constate qu'il y a égalité entre les températures de rotation et de translation, ce qui définit un état d'équilibre entre ces deux types d'énergie à la température des parois de l'enceinte. Cette thermalisation de l'énergie de rotation ne se produit pas dans les mélanges CO_2-N_2 contrairement à ce que l'on aurait pu attendre des travaux d'Abrams et Cheo [47] sur les temps de relaxation rotationnels. On constate (figure 34) que dans les mélanges CO_2-N_2 les températures de rotation et de translation augmentent simultanément, la température de rotation restant toujours supérieure à la température de translation.

b) Les populations

Là encore, on peut différencier les influences respectives de l'azote et de l'hélium. En effet, on constate que l'hélium favorise le dépeuplement du niveau vibrationnel ν_1 (figure 34). Comme d'autre part, l'abaissement des températures sous l'influence de l'hélium, déjà signalé notamment par Sviridov et coll. [48], favorise le peuplement du niveau ν_3 en diminuant la constante de relaxation de ce niveau, l'inversion de population dans le plasma est augmentée.

En présence d'azote au contraire, la population du niveau ν_1 augmente conjointement avec celle du niveau ν_3 avec la pression de gaz ajouté. On voit ici l'influence des collisions résonnantes entre le niveau vibrationnel ν_3 de CO_2 et le niveau $v = 1$ de l'azote.

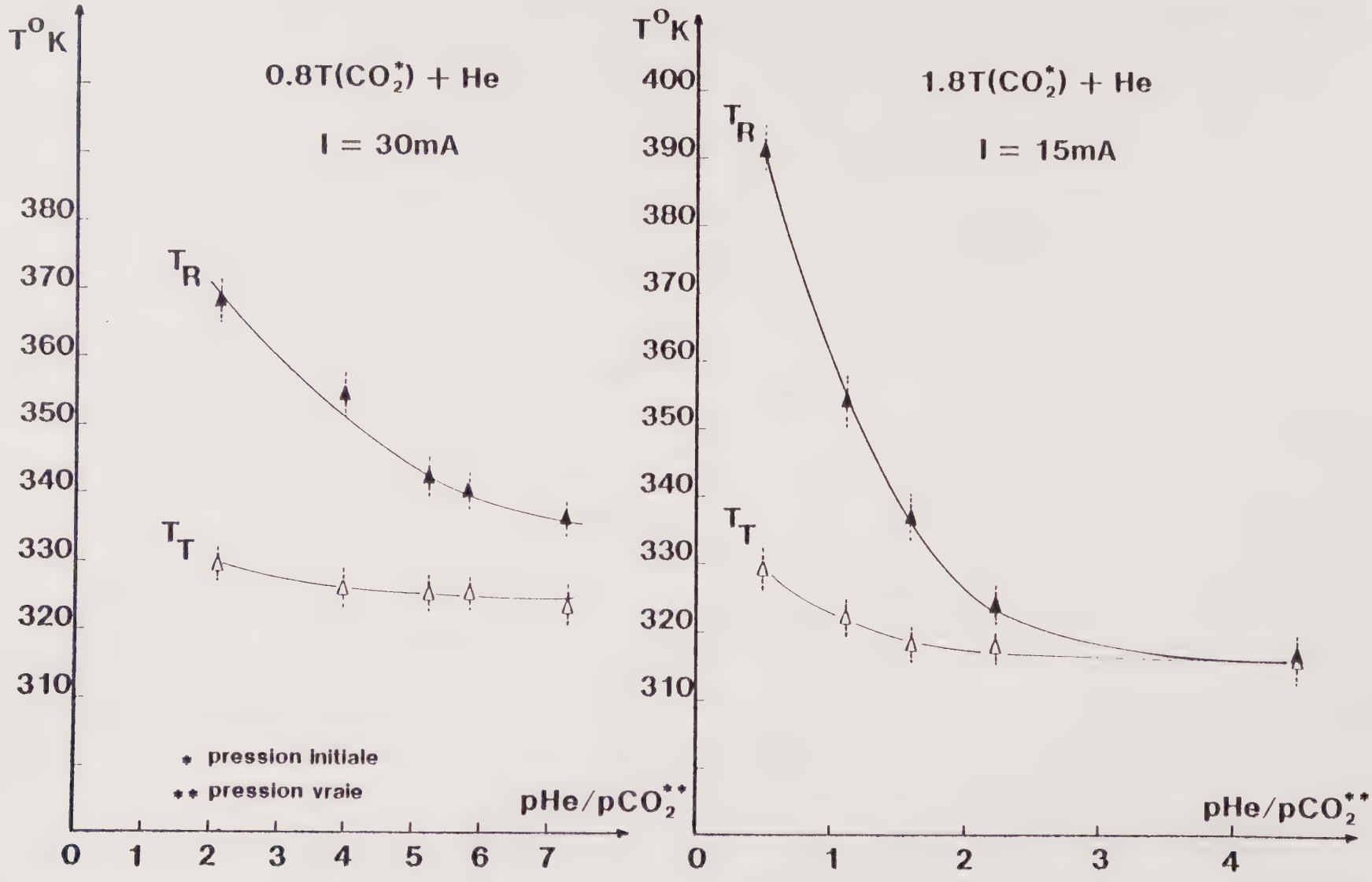

T°K
0.8T(CO₂*) + He
I = 30mA
T_R
T_T
380
370
360
350
340
330
320
310
* pression initiale
** pression vraie
pHe/pCO₂**
0 1 2 3 4 5 6 7
T°K
1.8T(CO₂*) + He
I = 15mA
T_R
T_T
400
390
380
370
360
350
340
330
320
310
pHe/pCO₂**
0 1 2 3 4

Figure 33

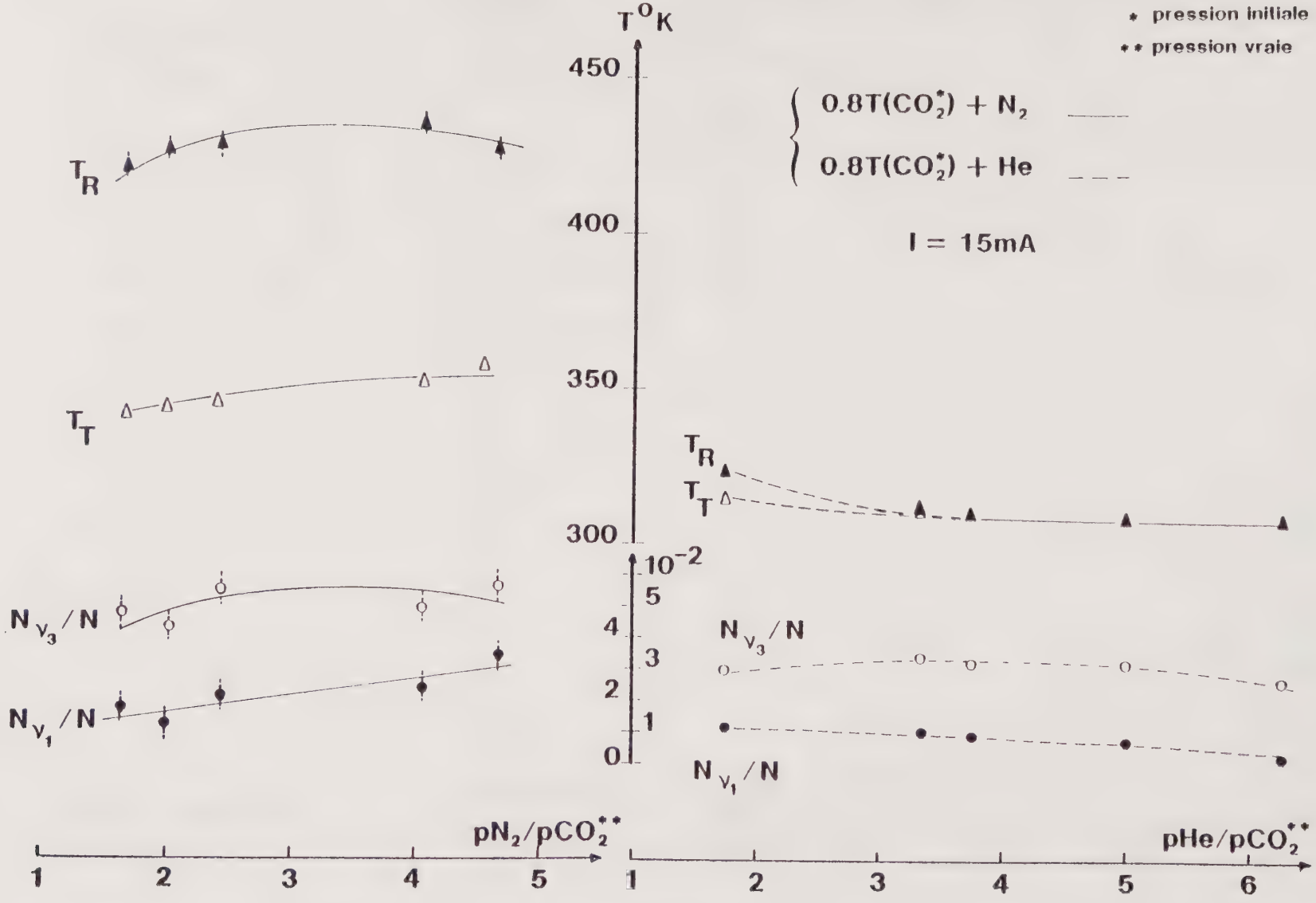

T°K
450
400
350
300
* pression initiale
** pression vraie
0.8T(CO₂*) + N₂
0.8T(CO₂*) + He
I = 15mA
T_R
T_T
N_ν3/N
N_ν1/N
10⁻²
5
4
3
2
1
0
pN₂/pCO₂**
pHe/pCO₂**
1
2
3
4
5
6

Figure 34

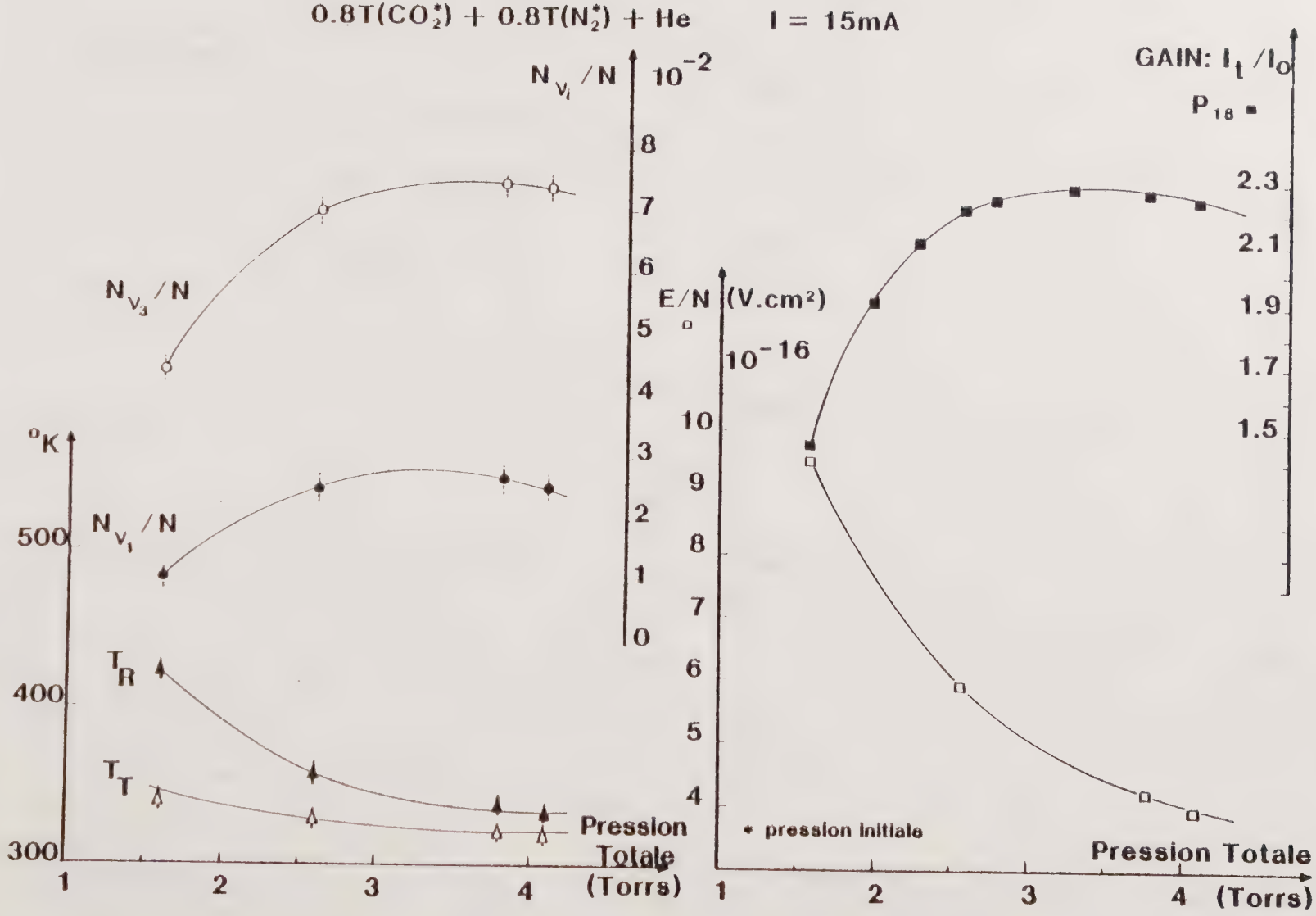

0.8T(CO2*) + 0.8T(N2*) + He
I = 15mA
N_Vi / N
10^-2
8
7
6
5
4
3
2
1
0
N_V3 / N
E/N (V.cm²)
10^-16
10
9
8
7
6
5
4
°K
500
400
300
N_V1 / N
T_R
T_T
Pression Totale (Torrs)
1
2
3
4
GAIN: I_t / I_o
P_18 ▪
2.3
2.1
1.9
1.7
1.5
• pression initiale
Pression Totale (Torrs)

Figure 35

Un autre élément, différenciant les rôles de l'azote et de l'hélium doit être signalé. Nous avons vu en effet, dans la première partie de ce travail, que la dissociation en présence d'azote était beaucoup plus importante qu'en présence de la même quantité d'hélium, pour une même intensité du courant de décharge. On peut donc penser que la présence des produits de dissociation CO et O_2 joue un rôle non négligeable dans les processus de peuplement.

Un troisième mode d'action de l'hélium peut être envisagé si on étudie les mélanges CO_2-N_2-He. La figure 35 représente la variation des concentrations de molécules excitées et des températures en fonction de la pression totale pour un mélange $CO_2(0,8T)$ + $N_2(0,8T)$ + He à pression croissante d'hélium pour I = 15 mA. On retrouve et on confirme ici les caractéristiques de l'action de l'hélium que nous avons vues jusqu'alors.

Il faut noter, en outre, que l'augmentation de la population du niveau v_3 observée lorsque la pression d'hélium augmente, est plus grande que dans les mélanges binaires, ce qui explique le fort accroissement du gain, observé dans les plasmas CO_2-N_2-He. On peut relier ce résultat au fait que le rapport E/N décroit très fortement lorsque la pression d'hélium augmente. En effet, si on se réfère aux travaux de Nighan [7] et Nighan et Bennet [49], on constate d'une part, que l'adjonction d'hélium au mélange binaire CO_2-N_2 augmenterait la densité de puissance fournie aux électrons ainsi que leur énergie moyenne, d'autre part, que la décroissance de rapport E/N permettrait de passer d'un mode d'excitation purement électronique des molécules CO_2, N_2 et CO résultant de la dissociation (E/N grand) à une excitation vibrationnelle directe des molécules par les électrons.

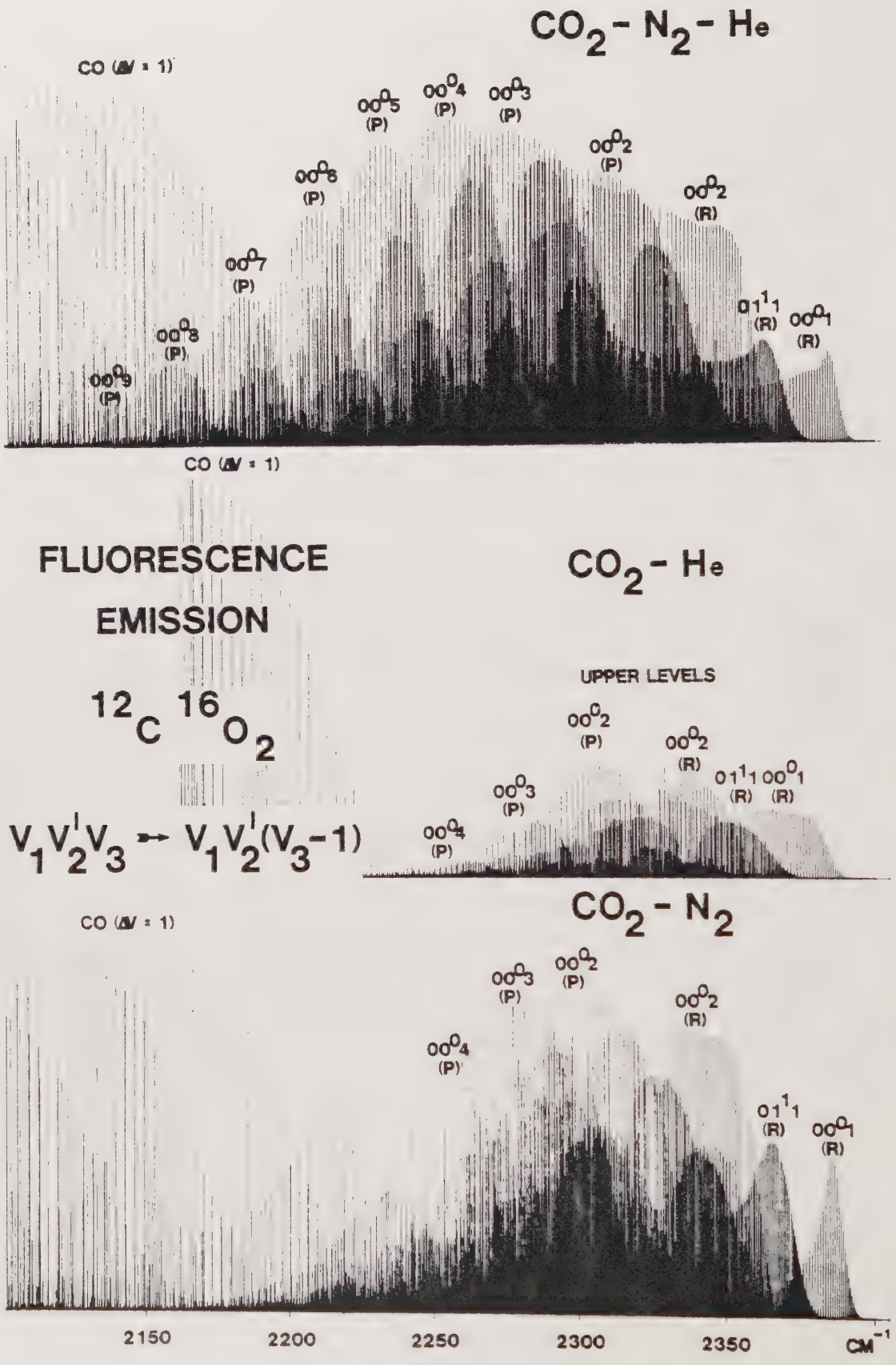

$CO_2 - N_2 - He$
CO (ΔV = 1)
00^0_5 (P)
00^0_4 (P)
00^0_3 (P)
00^0_2 (P)
00^0_8 (P)
00^0_2 (R)
00^0_7 (P)
01^1_1 (R)
00^0_1 (R)
00^0_8 (P)
00^0_9 (P)
CO (ΔV = 1)
FLUORESCENCE
EMISSION
$^{12}C\ ^{16}O_2$
$V_1V_2^lV_3 \rightarrow V_1V_2^l(V_3-1)$
$CO_2 - He$
UPPER LEVELS
00^0_2 (P)
00^0_2 (R)
01^1_1 (R)
00^0_1 (R)
00^0_3 (P)
00^0_4 (P)
$CO_2 - N_2$
CO (ΔV = 1)
00^0_3 (P)
00^0_2 (P)
00^0_2 (R)
00^0_4 (P)
01^1_1 (R)
00^0_1 (R)
2150
2200
2250
2300
2350
CM^{-1}

Figure 10

B. SPECTROSCOPIE D'EMISSION

Nous avons entrepris une étude en intensité uniquement pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$.

Nous avons étudié 3 types de mélanges : CO_2-He, CO_2-N_2, CO_2-N_2-He. Le tableau 39 donne les caractéristiques de ces mélanges. La figure 10 ci-contre, que nous avons déjà présentée au début de ce travail, illustre bien les différences entre les spectres enregistrés.

MELANGES	p CO_2 (Torrs)	p totale (Torrs)	I (mA)	V (kV)	T_T (°K)
CO_2 + He	0.015	10.4	70	4	385 (5)
CO_2 + N_2	0.027	2.8	30	5.1	388 (5)
CO_2 + He + N_2(0.3T)	0.040	13.4	22	2.3	314 (5)

Tableau 39

- Le spectre CO_2-He, très peu excité, donne uniquement des renseignements sur les niveaux vibrationnels bas, essentiellement les niveaux Σ.
- Le spectre CO_2-N_2 au contraire, est riche en raies de vibration rotation appartenant à des transitions vibrationnelles pour lesquelles v_2 peut atteindre des valeurs 2 ou 3.
- Le spectre CO_2-N_2-He enfin, fournit des informations sur les niveaux de type Σ très élevés ($v_3 \leq 12$).

On peut également observer sur cette figure l'importance, par exemple sur la transition vibrationnelle fondamentale, du rôle de l'autoabsorption. Elle est d'autant plus marquée que la pression totale des gaz est faible par exemple pour le mélange CO_2-N_2 ($a \simeq 0,08$). On constate ici expérimentalement l'importance de ce paramètre $a = (\gamma_L/\gamma_D)(\ell n\ 2)^{1/2}$ qui mesure le rapport des contributions Lorentz et Doppler à la largeur de raie, est proportionnel à la pression et inversement proportionnel à la température.

1. TRAITEMENT DES DONNEES

Lors des rappels théoriques sur les questions d'intensité, nous avons établi que l'intensité sortant d'une cuve remplie de gaz vibrationnellement excité et de longueur L pouvait s'exprimer sous la forme :

$$I_{exp} = I_{spon} \frac{W}{S_0 pL}$$

où I_{spon} est donné par l'équation XII.

Dans cette expression apparaissent deux facteurs qui sont le moment de transition vibrationnel et le facteur d'interaction vibration-rotation. Ces deux quantités ont été très bien mesurées expérimentalement mais seulement pour la transition vibrationnelle $00^01 \leftarrow 00^00$. Pour cette transition :

$$(R_{00^01 \leftarrow 00^00})^2 = 0,1226\,(6)\ (\text{Debye})^2 \qquad [50]$$

$$F(m) = 1 + (4.10^{-5})m - (1,7.10^{-5})m^2 \qquad [51]$$

Pour toutes les autres transitions, le facteur F(m) ainsi que le moment vibrationnel de transition sont inconnus. Nous avons donc été contraints à faire deux approximations. La première consiste à prendre égal à 1 le facteur d'interaction vibration-rotation pour toutes les transitions. Cette approxi-

mation semble justifiée par le fait que les coefficients c sont très faibles. La deuxième approximation consiste à admettre pour le moment de transition, l'approximation dite d'ordre zéro selon laquelle :

$$\left|R_{v_1 v_2^{\ell} v_3 \to v_1 v_2^{\ell}(v_3-1)}\right|^2 = v_3 \left|R_{00^0 1 \to 00^0 0}\right|^2$$

Ceci suppose que les perturbations dues à des résonances sont négligeables. Cette approximation, justifiée en particulier pour les transitions Σ-Σ, semble plus discutable pour les transitions vibrationnelles mettant en jeu les niveaux en résonance de Fermi. Nous verrons plus tard ce qu'il faut en penser sur la base des résultats expérimentaux.

Compte tenu de ces approximations pour une transition rovibrationnelle notée $v'J' \to vJ$ ($\Delta\ell = 0$)

$$I_{exp} = \frac{W}{S_0 p L}\left[\frac{64\pi^4}{3c^3}\left(\nu_{v'J' \to vJ}\right)^4 \frac{m^2-\ell^2}{|m|} v_3 \left|R_{00^0 1 \to 00^0 0}\right|^2 N_{v'J'L}\right]$$

soit encore si on exprime $N_{v'J'}$:

$$I_{exp} = \frac{W}{S_0 p L}\left[\frac{64\pi^4}{3c^3}\left(\nu_{v'J' \to vJ}\right)^4 \frac{m^2-\ell^2}{|m|} v_3 \left|R_{00^0 1 \to 00^0 0}\right|^2 L \frac{2hcB_{v'}}{kT_R} N_{v'} \times \exp\left(-\frac{hcB_{v'}m(m+1)}{kT_R}\right)\right]$$

Cette intensité I_{exp} qui sort de la cuve, peut être évaluée expérimentalement à partir de la surface mesurée sur le spectre d'une raie de vibration rotation.

Les programmes de dépouillement des spectres T.F. fournissent, pour chaque raie, la valeur du nombre d'onde y attaché, la hauteur ainsi que la largeur exprimée en cm^{-1}.

Nous avons admis que la surface d'une raie pouvait être représentée par le produit hauteur × largeur. La cohérence des résultats que nous présentons, justifie, a posteriori, la va-

lidité de ce calcul ainsi que la qualité des mesures de hauteur et de largeur des raies.

Les mesures que nous avons faites sont des mesures d'intensité *en émission*, aussi les problèmes soulignés par d'autres auteurs comme Mandin [52] n'apparaissent pas ici, notamment ceux qui concernent la ligne de base. D'autre part, aucune saturation n'est à craindre pour le détecteur qui ne reçoit qu'une quantité très faible d'énergie (absence de source continue de rayonnement).

La surface d'une raie rovibrationnelle, notée I_{mes}, mesurée sur le spectre, est proportionnelle à l'intensité qui sort de la cuve I_{exp} et à la transmission du spectromètre $T(\nu)$:

$$I_{mes} \propto I_{exp} T(\nu)$$

Si on divise I_{mes} par toutes les quantités connues, on définit I^*_{mes} pour une raie de vibration rotation donnée m :

$$I^*_{mes}(m) = \frac{I_{mes}(m)}{T(\nu) L \frac{64\pi^4}{3c^3}\left(\nu_{v'J' \to vJ}\right)^4 \frac{m^2-\ell^2}{|m|} \nu_3 \left(R_{00^0 1 \to 00^0 0}\right)^2 \frac{2hcB_{v'}}{k}}$$

Si l'autoabsorption est négligeable, $W/S_0 pL \to 1$. L'expression $\ell n(I^*_{mes}(m))$ définit, en fonction de $B_{v'}$, $m(m+1)$, une droite d'équation :

$$\ell n\left(I^*_{mes}(m)\right) = \ell n\, N_{v'} - \frac{B_{v'}}{kT_R} m(m+1) + cste$$

La pente de cette droite donne la température de rotation et l'ordonnée à l'origine le logarithme de la population du niveau supérieur de la transition considérée, à une constante près.

Nous distinguerons trois catégories de transitions vibrationnelles :

- celles pour lesquelles le milieu est optiquement mince : $W/S_0pL \to 1$, qui nous fourniront, en particulier la température de rotation pour un milieu donné,

- celles pour lesquelles le rapport W/S_0pL plus faible reste voisin de 1,

- celles qui sont fortement perturbées par l'autoabsorption.

a) $\underline{W/S_0pL \to 1}$

Pour ces transitions la courbe $\ell n(I^*_{mes}(m))$ en fonction de B_v, $m(m+1)$ est une droite, ce que nous constatons expérimentalement (figure 36)*. Sur les figures, B_v, sera noté B_s pour désigner la constante spectroscopique du niveau supérieur : le produit $B_s\ m(m+1)$ est exprimé en cm^{-1}. Pour un mélange donné, nous avons tracé séparément toutes les droites correspondant aux transitions vibrationnelles non affectées par l'autoabsorption. Chacune de ces droites nous a fourni une valeur de la température T_R ; nous avons pu constater alors qu'elle était identique pour toutes les transitions concernées, ceci dans les limites de l'écart standard.

Nous pouvons affirmer qu'il existe pour les niveaux rotationnels un équilibre de Bolzmann à une température T_R unique qui peut ou non être égale à la température de translation suivant les conditions expérimentales.

Afin d'améliorer la précision sur la détermination de T_R, nous avons fait un calcul de moindres carrés incluant toutes les transitions non affectées par l'autoabsorption. Ce calcul nous a fourni d'une part, une mesure de T_R imposée unique pour l'ensemble des transitions vibrationnelles concernées et d'autre part, pour chacune des transitions, le logarithme des populations des niveaux supérieurs de ces transitions.

---

* Seuls, ont été retenus dans l'analyse, les points expérimentaux correspondant à des valeurs de $m < 35$, ceci pour limiter l'influence éventuelle du terme de degré 2 contenu dans l'expression du coefficient de Hermann et Wallis.

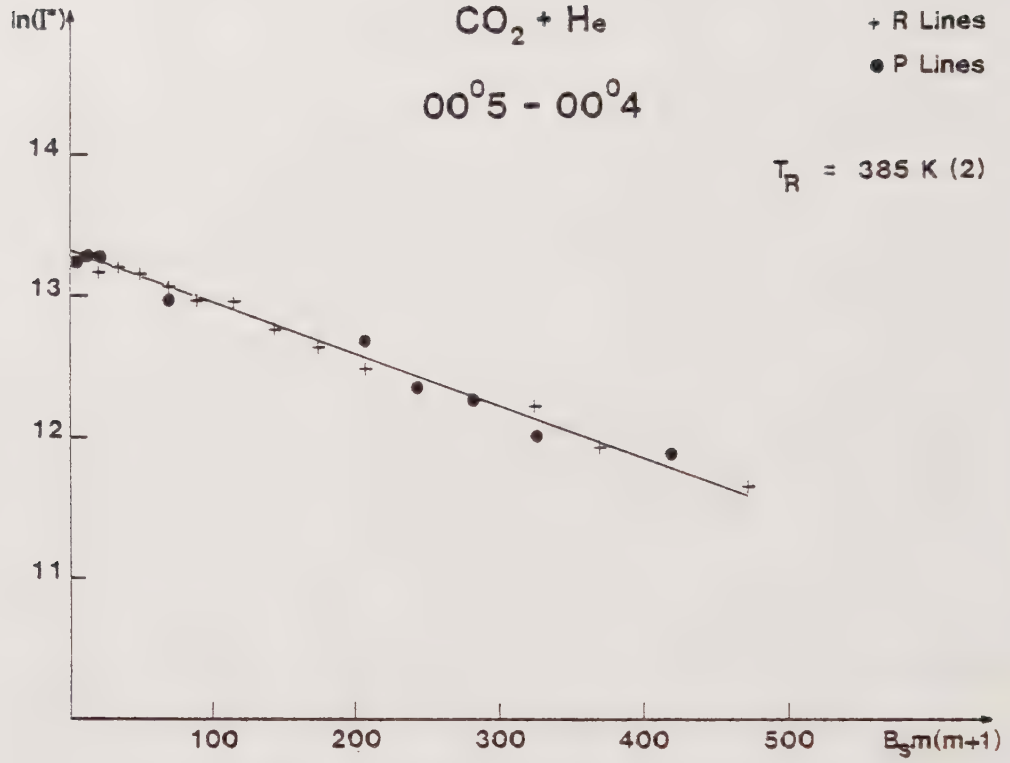


Figure 36

b) $\underline{W/S_0 pL \simeq 1}$ (ordre de grandeur : 0,7 pour B_v, m(m+1) = 100 cm^{-1})

Lorsque le rapport $W/S_0 pL$ diminue, la courbe que nous obtenons en fonction de B_v, m(m+1) n'est plus une droite (figure 37) ; cependant, l'autoabsorption restant malgré tout très faible pour toutes les raies et diminuant avec la valeur de m, on peut considérer qu'elle est quasiment nulle pour m = 0. Ainsi pouvons-nous déterminer, pour les transitions vibrationnelles pour lesquelles $W/S_0 pL$ est très voisin de 1 le logarithme de la population des niveaux supérieurs des transitions.

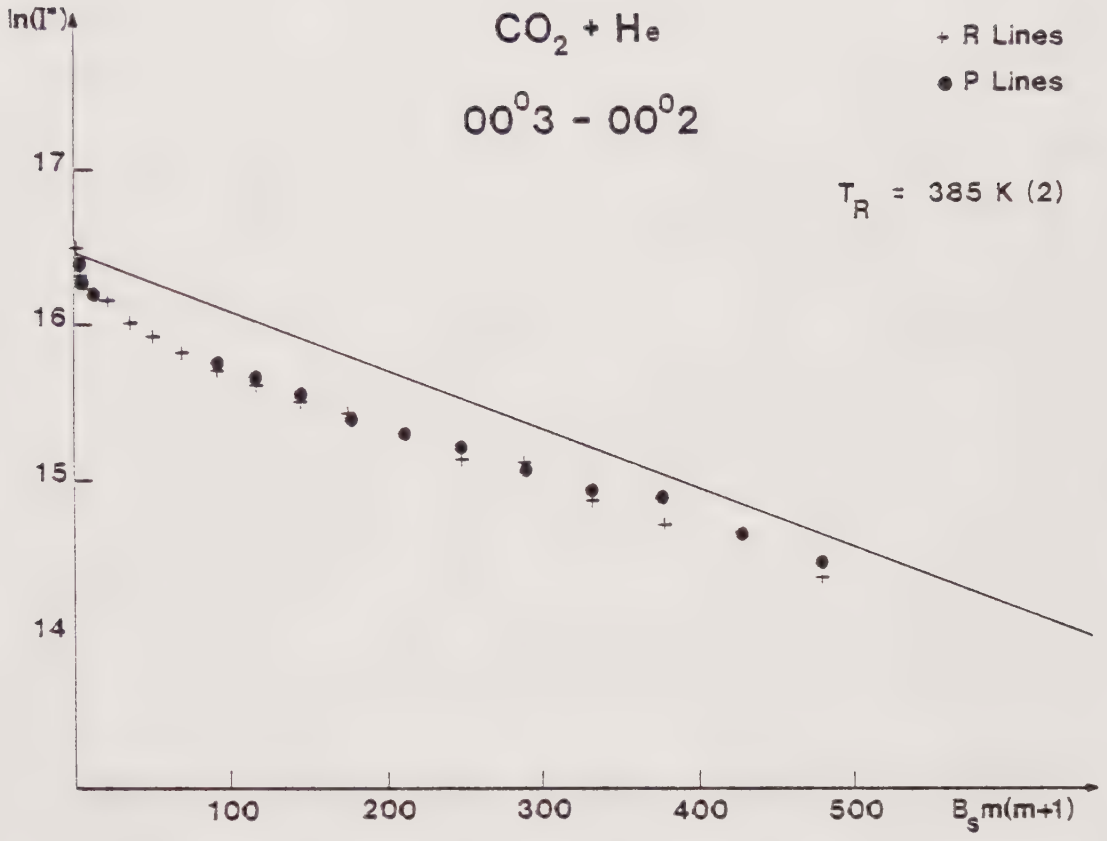

ln(I")
CO_2 + He
$00^0 3 - 00^0 2$
+ R Lines
• P Lines
T_R = 385 K (2)
17
16
15
14
100
200
300
400
500
$B_s m(m+1)$

Figure 37

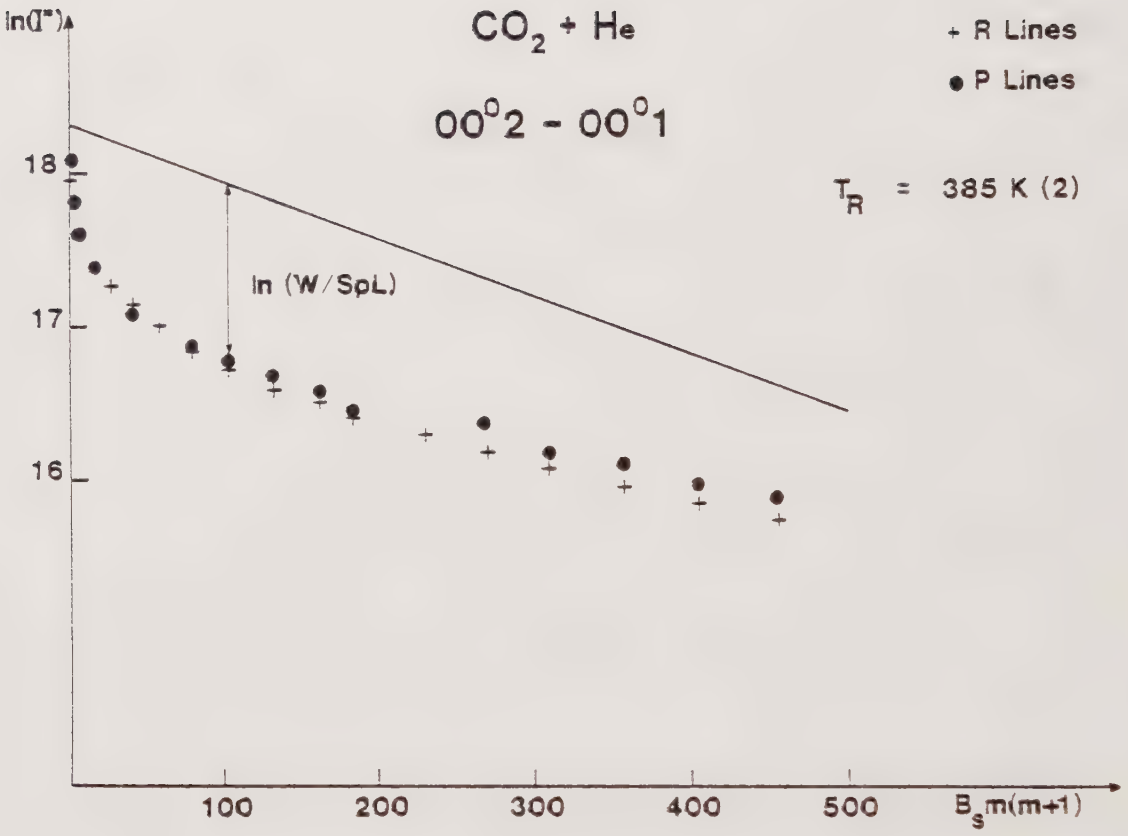

ln(I")
CO_2 + He
$00^0 2 - 00^0 1$
+ R Lines
• P Lines
T_R = 385 K (2)
ln (W/SpL)
18
17
16
100
200
300
400
500
$B_s m(m+1)$

Figure 38

c) $\underline{W/S_0pL \text{ petit}}$ (ordre de grandeur : 0,3 pour B_v, $m(m+1) = 100\ cm^{-1}$) (figure 38)

Pour ces transitions, même la raie rovibrationnelle m = 0 est autoabsorbée et il faut, pour atteindre la valeur de l'ordonnée à l'origine, effectuer une correction dite "correction d'autoabsorption".

Ayant déterminé par ailleurs la température de rotation T_R nous connaissons, pour un mélange donné et pour une transition vibrationnelle donnée, la pente de la droite théorique en fonction de B_v, $m(m+1)$. Seule l'ordonnée à l'origine, fonction de la population du niveau supérieur de la transition, est inconnue.

Nous allons donc supposer une valeur raisonnable pour $N_{v'}$. La droite étant ainsi totalement définie, la différence entre les points expérimentaux et la droite présumée fournit la valeur du logarithme de l'expression W/S_0pL. D'autre part, on peut exprimer le rapport W/S_0pL en fonction du coefficient d'absorption au sommet pour une raie rovibrationnelle définie par un profil Doppler :

$$\frac{W}{S_0pL} = \frac{W}{\gamma_D} \frac{1}{k_{0D}(\nu_{v'J'\to vJ})pL} \times \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

Les tables de Jansson et Korb [53] nous fournissent, pour une valeur donnée du paramètre de Voigt a, et une valeur donnée de $k_{0D}(\nu_{v'J'\to vJ})pL$, la valeur du rapport $\frac{W}{\gamma_D}$. Le paramètre de Voigt a mesure le rapport des contributions Lorentz et Doppler au profil de raie. Il dépend essentiellement de la pression et de la température des gaz. Ces quantités étant connues par ailleurs, on calcule a à partir des largeurs de raies collisionnelles [45] compte tenu de l'influence des gaz étrangers. On admet en outre, que ces largeurs collisionnelles sont indépendantes de la transition vibrationnelle considérée et qu'elles sont les mêmes en milieu absorbant et en milieu excité [54].

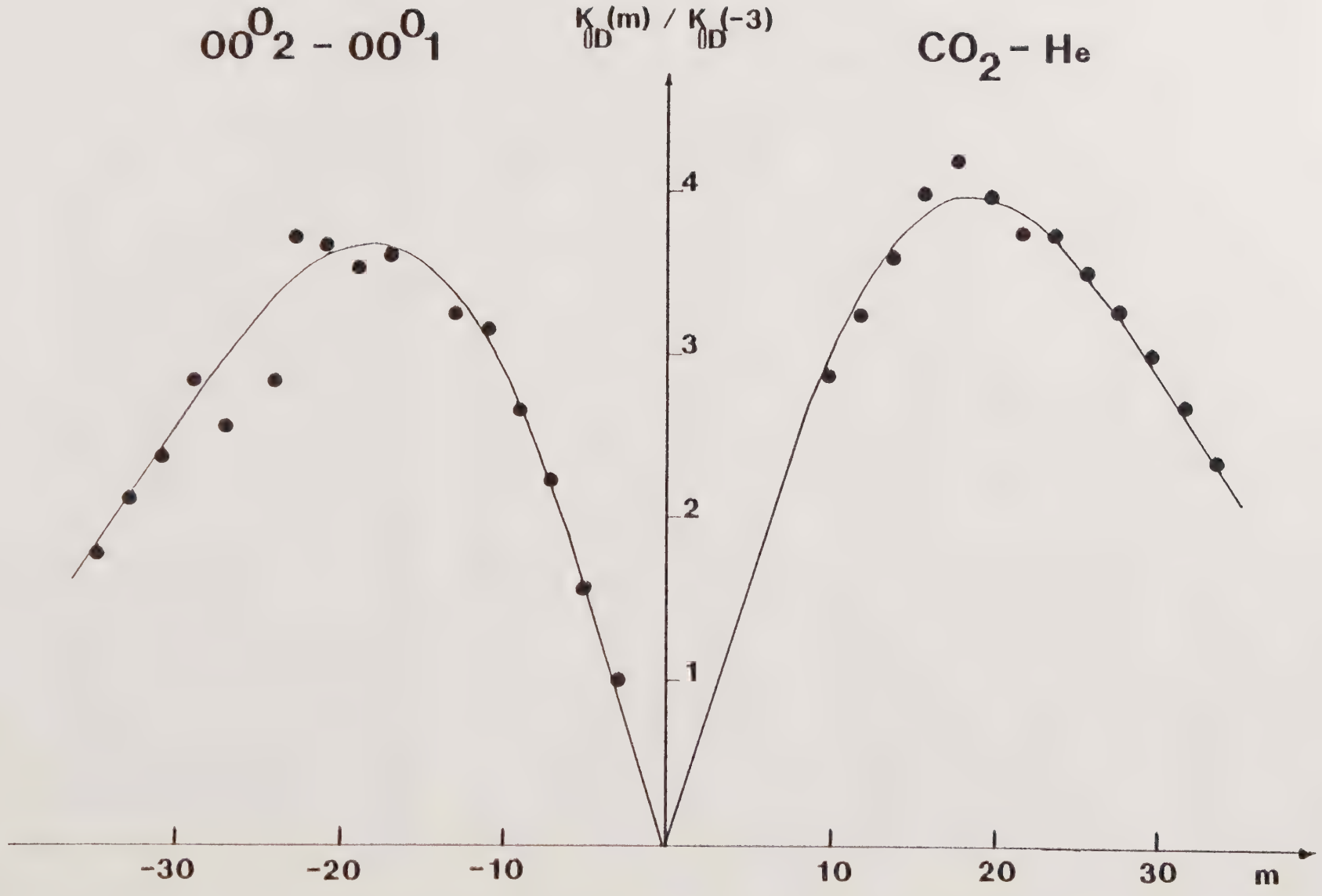


Figure 39

Connaissant α et la valeur expérimentale de W/S_0pL pour chaque raie on peut en déduire, par l'intermédiaire des tables de Jansson et Korb la valeur du produit $k_{0D}pL$.

Nous disposons donc, pour une transition vibrationnelle donnée, d'un certain nombre de points expérimentaux donnant à une constante près, en fonction de m, la valeur du coefficient d'absorption Doppler au sommet d'une raie. Le calcul théorique de k_{0D} (équations IX et X) passe par la connaissance des populations des niveaux supérieurs et inférieurs des transitions vibrationnelles ainsi que de celle de la température de rotation. Cette dernière a été mesurée par ailleurs pour chaque mélange, elle est donc connue.

Le calcul que nous avons fait est de type itératif ; partant d'une valeur initiale pour la population du niveau supérieur de la transition vibrationnelle considérée, nous obtenons pour chaque raie de vibration rotation une valeur dite expérimentale du facteur $k_{0D}pL$ que nous comparons à la valeur théorique obtenue en partant de la même valeur initiale pour la population du niveau supérieur et d'une valeur raisonnable pour celle du niveau inférieur. La figure 39 montre pour la transition $00^02 \rightarrow 00^01$ du mélange CO_2-He, le type d'accord que l'on peut obtenir entre les résultats expérimentaux et théoriques. Sur cette figure les points sont les points expérimentaux et la courbe résulte des points théoriques. Ce type de calcul, lorsque l'accord est satisfaisant, nous fournit le logarithme des populations des niveaux vibrationnels mis en jeu dans la transition considérée.

A la fin du traitement des données, nous disposons donc pour chaque niveau vibrationnel, du logarithme de la population et pour l'ensemble des niveaux rotationnels de la température de rotation qui définit leur distribution.

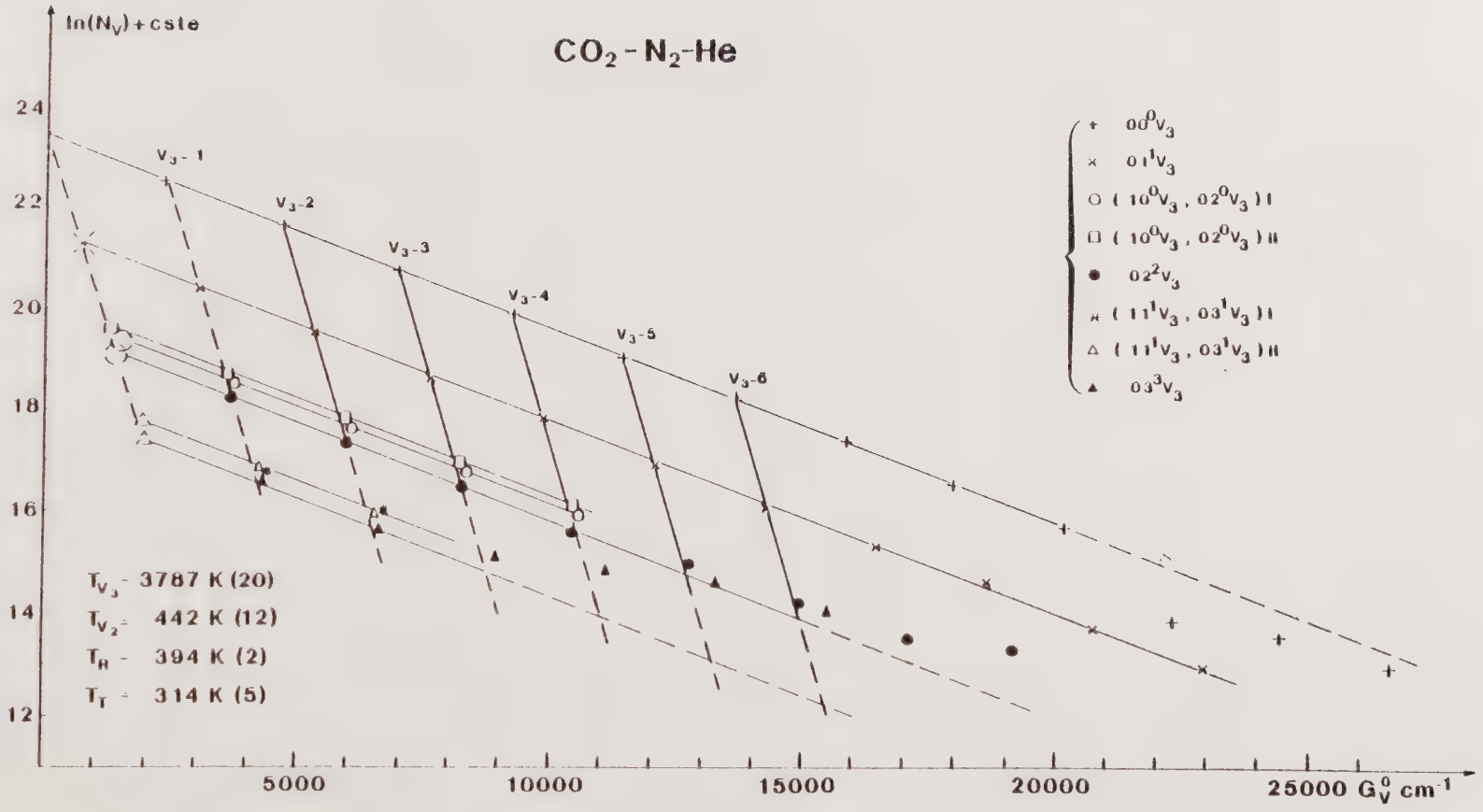

$CO_2 - N_2 - He$
$\ln(N_V) + cste$
24
22
20
18
16
14
12
$V_3 - 1$
$V_3 - 2$
$V_3 - 3$
$V_3 - 4$
$V_3 - 5$
$V_3 - 6$
00^0V_3
01^1V_3
$(10^0V_3, 02^0V_3)$ I
$(10^0V_3, 02^0V_3)$ II
02^2V_3
$(11^1V_3, 03^1V_3)$ I
$(11^1V_3, 03^1V_3)$ II
03^3V_3
T_{V_3} = 3787 K (20)
T_{V_2} = 442 K (12)
T_R = 394 K (2)
T_T = 314 K (5)
5000
10000
15000
20000
25000 G_V^0 cm^{-1}

Figure 40A

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons porté les résultats concernant les populations en fonction de l'énergie pour chaque type de mélange (figures 40A, B, C).

On peut constater sur ces diagrammes, si l'on considère les points expérimentaux correspondant à une même valeur du nombre quantique v_2, que ceux-ci s'alignent sur une droite pour les niveaux Σ, Π, Δ et les premiers niveaux ϕ. On peut également noter pour les niveaux élevés un certain écart à la loi linéaire ; cet écart, nul pour les niveaux Σ et Π augmente pour les niveaux Δ et devient important pour les niveaux ϕ.

Chacune des droites correspondant aux valeurs $v_2 = 0$, $v_2 = 1$, $v_2 = 2$, $v_2 = 3$ est parallèle aux autres. Ceci est caractéristique d'une distribution de Bolzmann. L'énergie emmagasinée dans le mode de vibration ν_3 peut être représentée par une distribution de Boltzmann à la température T_{v_3} quel que soit le degré d'excitation des modes ν_1 et ν_2.

La pente des droites permet de déterminer cette température T_{v_3}. Là encore, pour obtenir une bonne précision sur la détermination de T_{v_3}, nous avons fait un calcul de pente en englobant toutes les valeurs expérimentales.

Considérons la figure suivante (41A). Elle présente le logarithme des populations des niveaux appartenant à des dyades de Fermi, dyades Σ et Π ainsi que celui des niveaux appartenant aux transitions "non perturbées" correspondantes en fonction de l'énergie. On peut alors constater que les niveaux en résonance de Fermi semblent surpeuplés par rapport aux niveaux non perturbés correspondants. La pente en T_{v_3} est identique pour tous. On pourrait alors mettre en cause l'hypothèse que nous avons faite sur les moments des transitions pour expliquer cette surpopulation. En fait, elle est éminemment variable d'un mélange

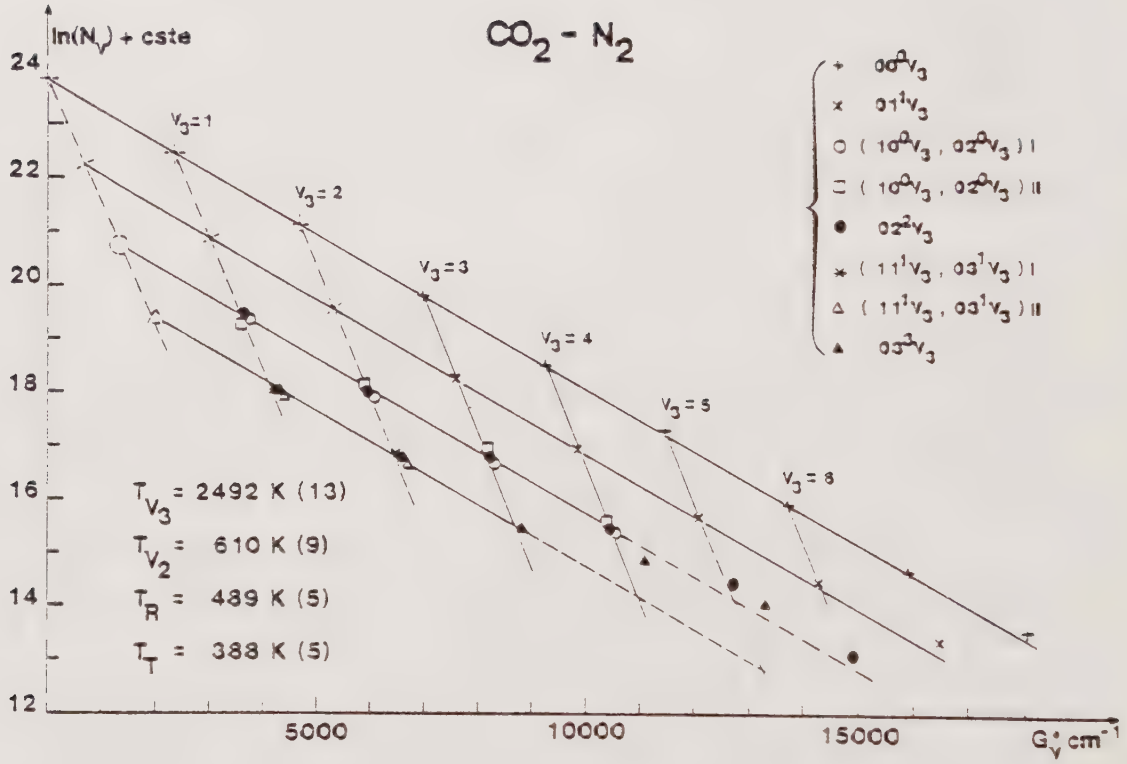

ln(N_v) + cste
CO2 - N2
24
22
20
18
16
14
12
5000
10000
15000
G_v° cm⁻¹
v3=1
v3=2
v3=3
v3=4
v3=5
v3=8
T_V3 = 2492 K (13)
T_V2 = 610 K (9)
T_R = 489 K (5)
T_T = 388 K (5)
00⁰v3
01¹v3
(10⁰v3, 02²⁰v3) I
(10⁰v3, 02²⁰v3) II
02²v3
(11¹v3, 03¹v3) I
(11¹v3, 03¹v3) II
03³v3

Figure 40B

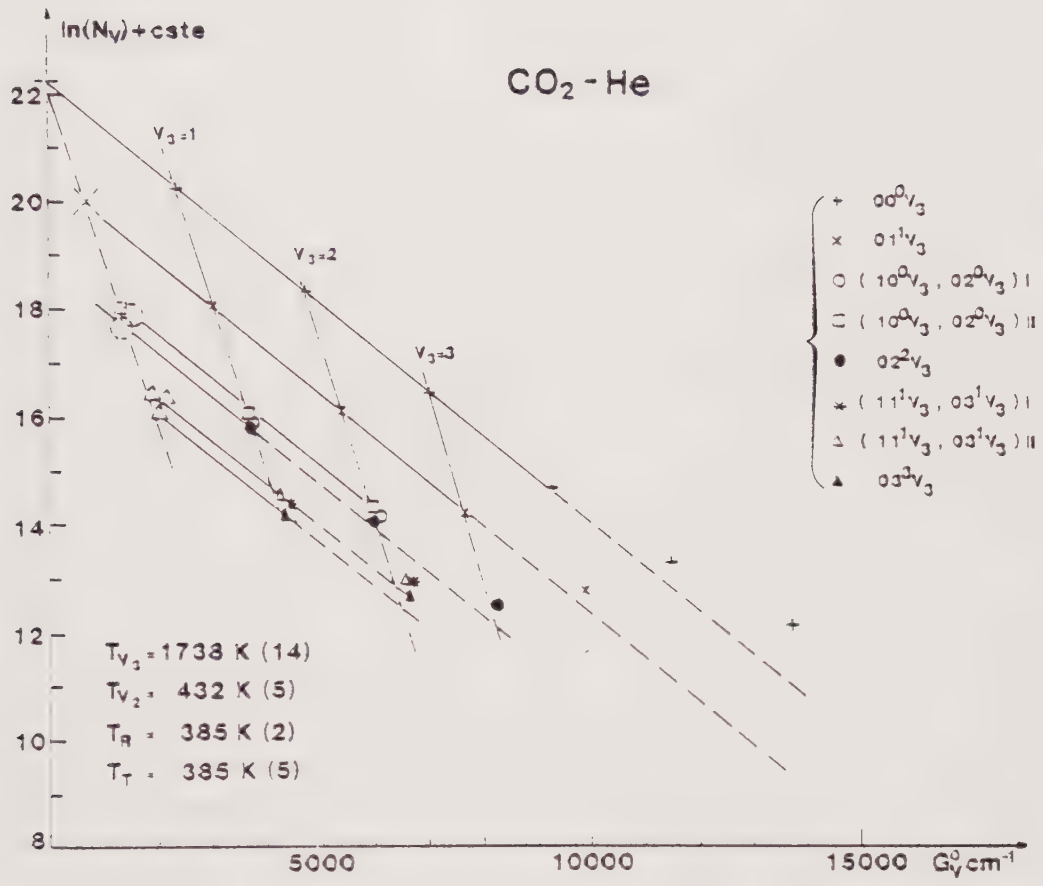

ln(N_V) + cste
CO2 - He
V3=1
V3=2
V3=3
00^0V3
01^1V3
(10^0V3 , 02^0V3) I
(10^0V3 , 02^0V3) II
02^2V3
(11^1V3 , 03^1V3) I
(11^1V3 , 03^1V3) II
03^3V3
TV3 = 1738 K (14)
TV2 = 432 K (5)
TR = 385 K (2)
TT = 385 K (5)
22
20
18
16
14
12
10
8
5000
10000
15000
G_V^0 cm^-1

Figure 40C

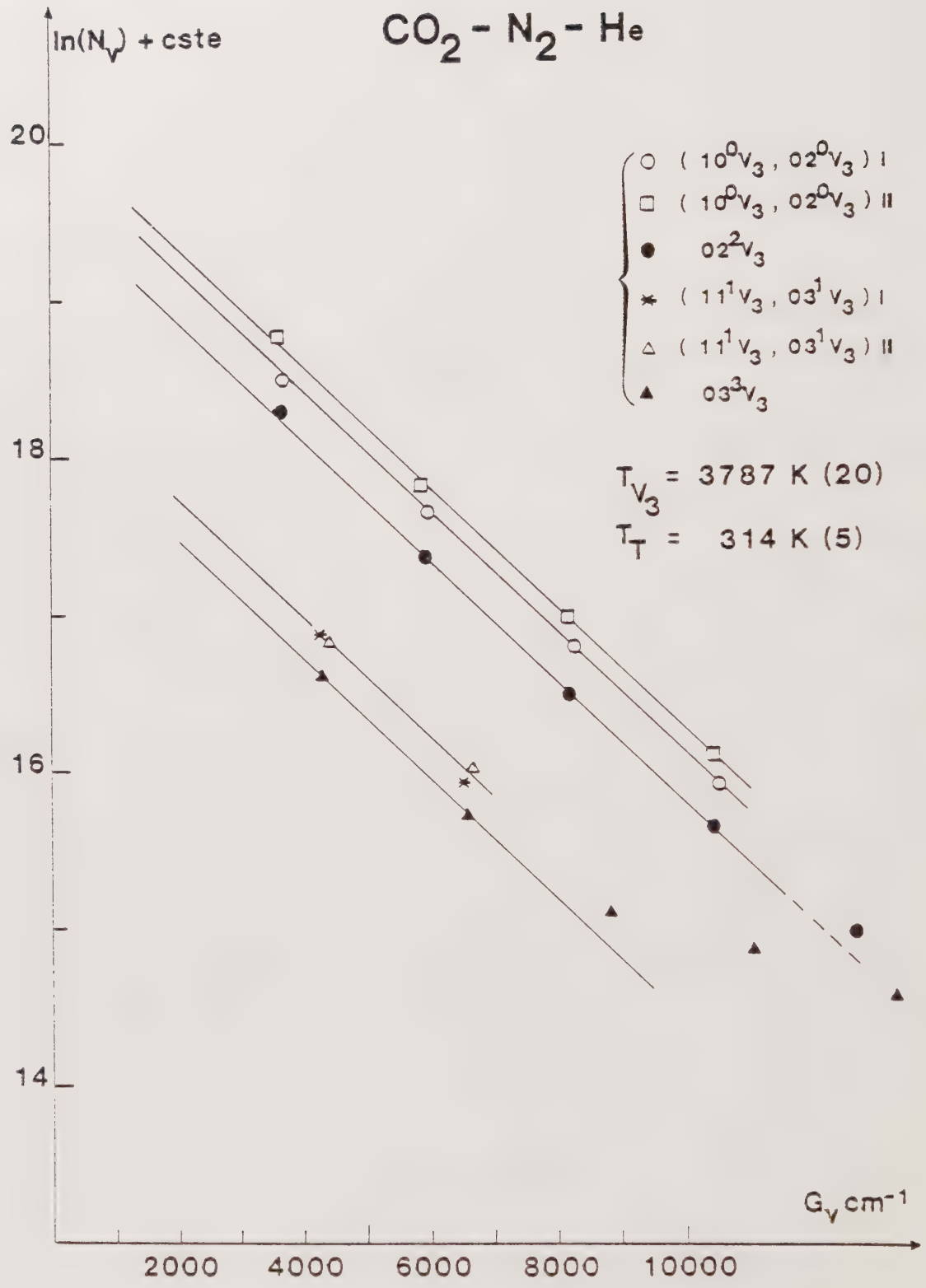

$CO_2 - N_2 - He$
$\ln(N_v) + cste$
20
18
16
14
$(10^0v_3, 02^0v_3)$ I
$(10^0v_3, 02^0v_3)$ II
02^2v_3
$(11^1v_3, 03^1v_3)$ I
$(11^1v_3, 03^1v_3)$ II
03^3v_3
T_{V_3} = 3787 K (20)
T_T = 314 K (5)
$G_v\ cm^{-1}$
2000
4000
6000
8000
10000

Figure 41A

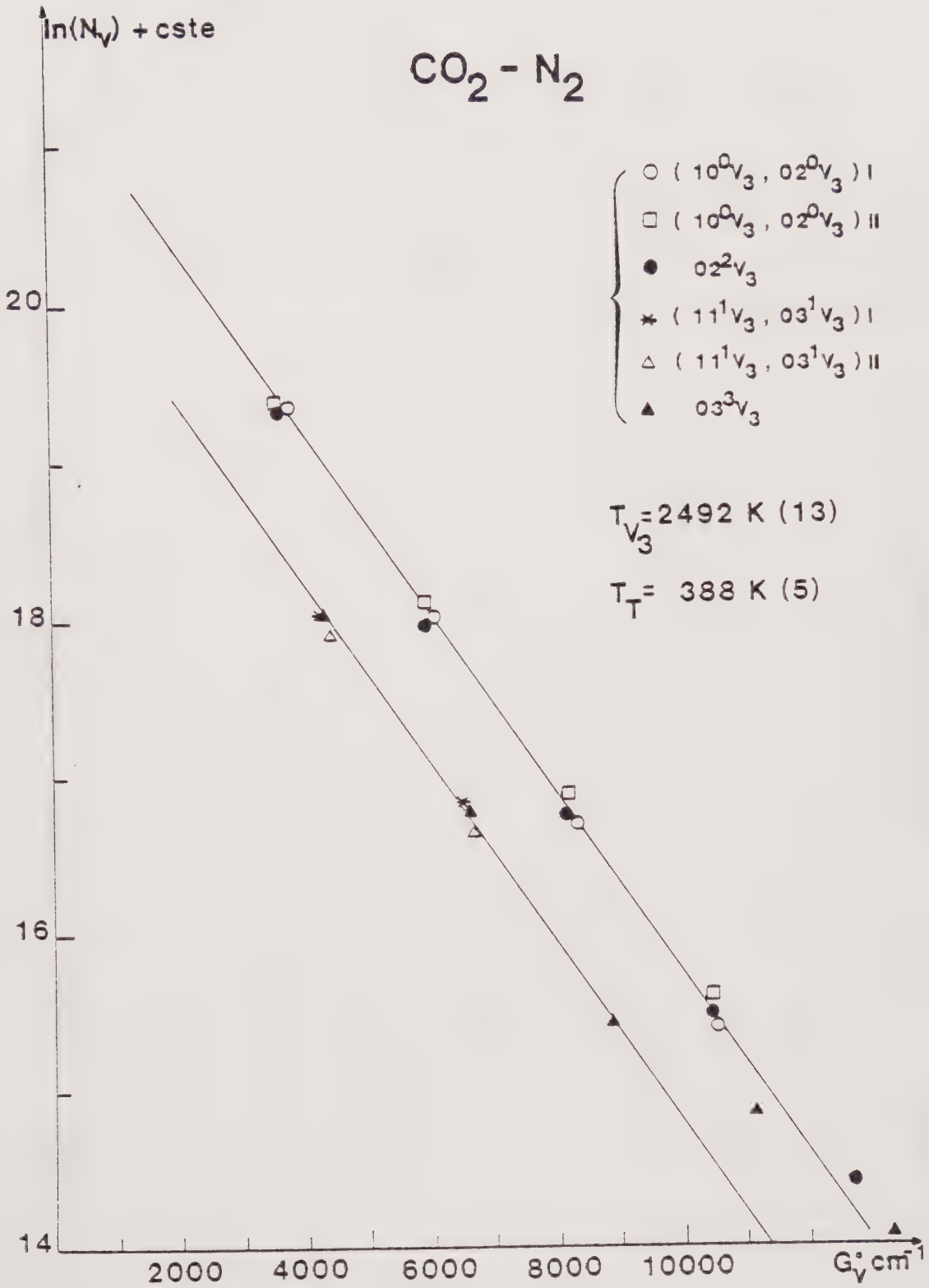

ln(N_V) + cste
CO2 - N2
○ (10^0V3 , 02^0V3) I
□ (10^0V3 , 02^0V3) II
● 02^2V3
✱ (11^1V3 , 03^1V3) I
△ (11^1V3 , 03^1V3) II
▲ 03^3V3
T_V3 = 2492 K (13)
T_T = 388 K (5)
20
18
16
14
2000
4000
6000
8000
10000
G_V cm^-1

Figure 41B

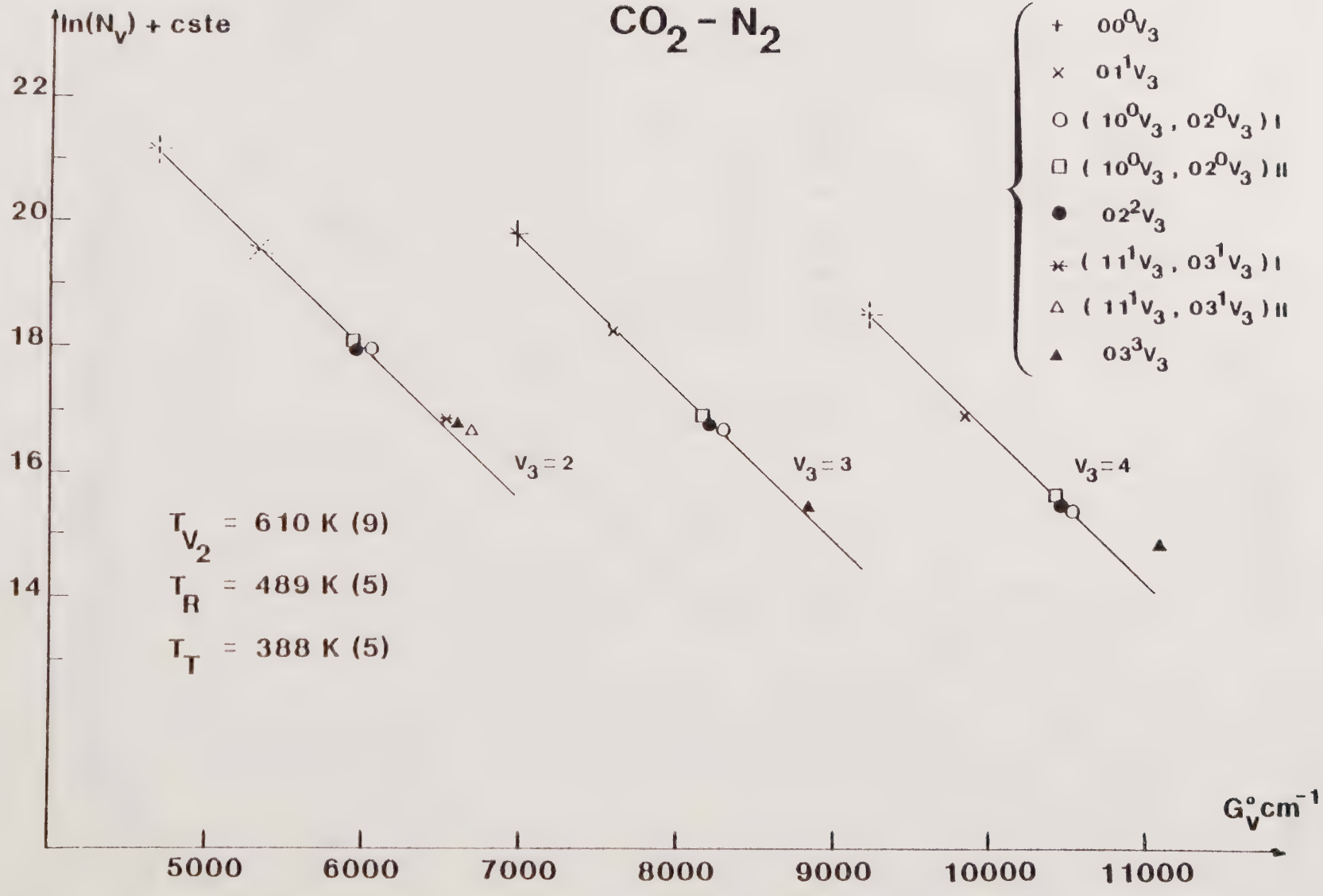

$CO_2 - N_2$
$\ln(N_v)$ + cste
22
20
18
16
14
$V_3 = 2$
$V_3 = 3$
$V_3 = 4$
T_{V_2} = 610 K (9)
T_R = 489 K (5)
T_T = 388 K (5)
+ 00^0V_3
× 01^1V_3
○ (10^0V_3 , 02^0V_3) I
□ (10^0V_3 , 02^0V_3) II
● 02^2V_3
⁎ (11^1V_3 , 03^1V_3) I
△ (11^1V_3 , 03^1V_3) II
▲ 03^3V_3
5000
6000
7000
8000
9000
10000
11000
$G_V^\circ cm^{-1}$

Figure 42A

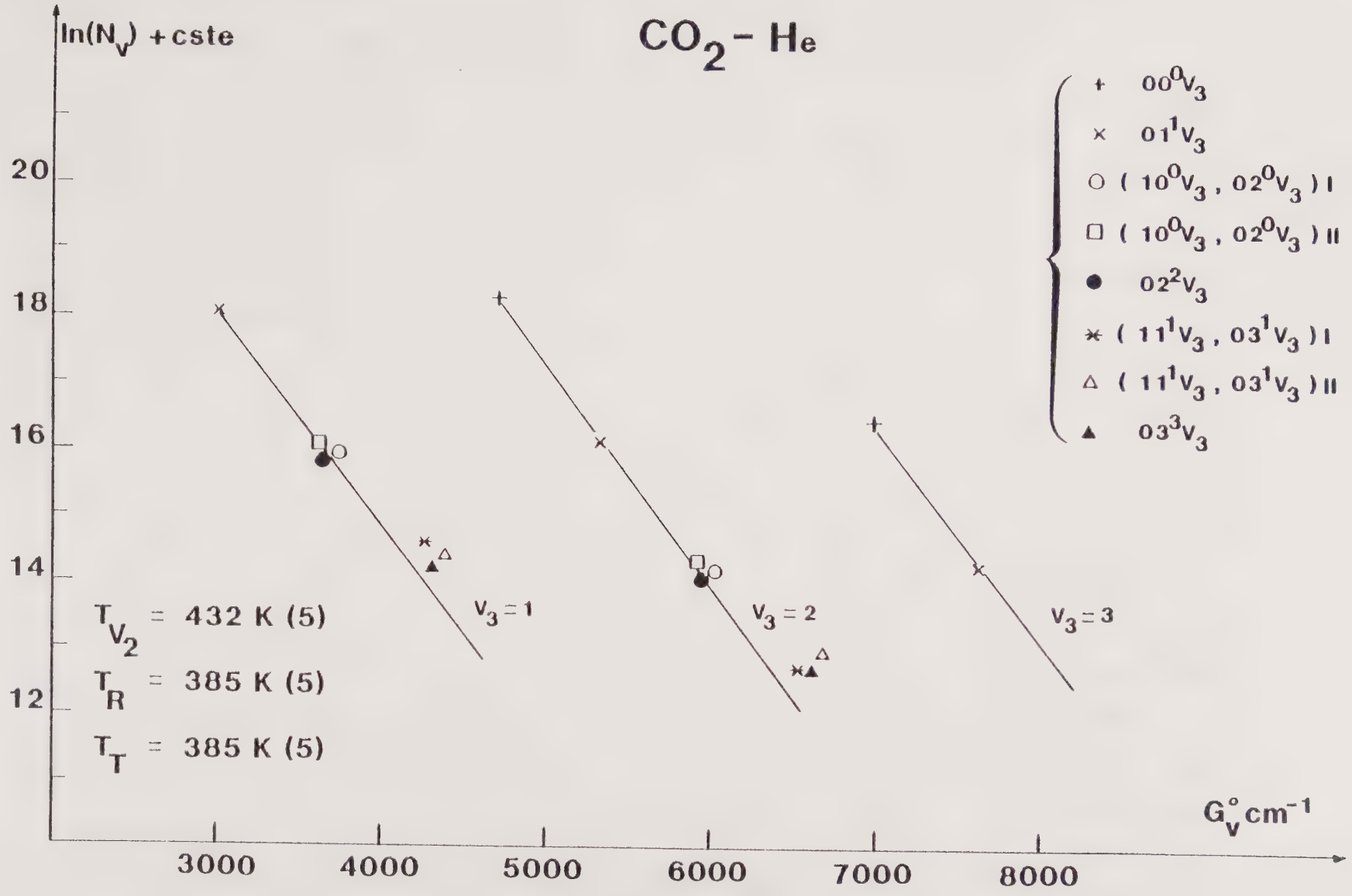

CO_2 - He
$\ln(N_v)$ + cste
20
18
16
14
12
3000
4000
5000
6000
7000
8000
G_v° cm^{-1}
00^0v_3
01^1v_3
$(10^0v_3, 02^0v_3)$ I
$(10^0v_3, 02^0v_3)$ II
02^2v_3
$(11^1v_3, 03^1v_3)$ I
$(11^1v_3, 03^1v_3)$ II
03^3v_3
T_{V_2} = 432 K (5)
T_R = 385 K (5)
T_T = 385 K (5)
$v_3 = 1$
$v_3 = 2$
$v_3 = 3$

Figure 42B

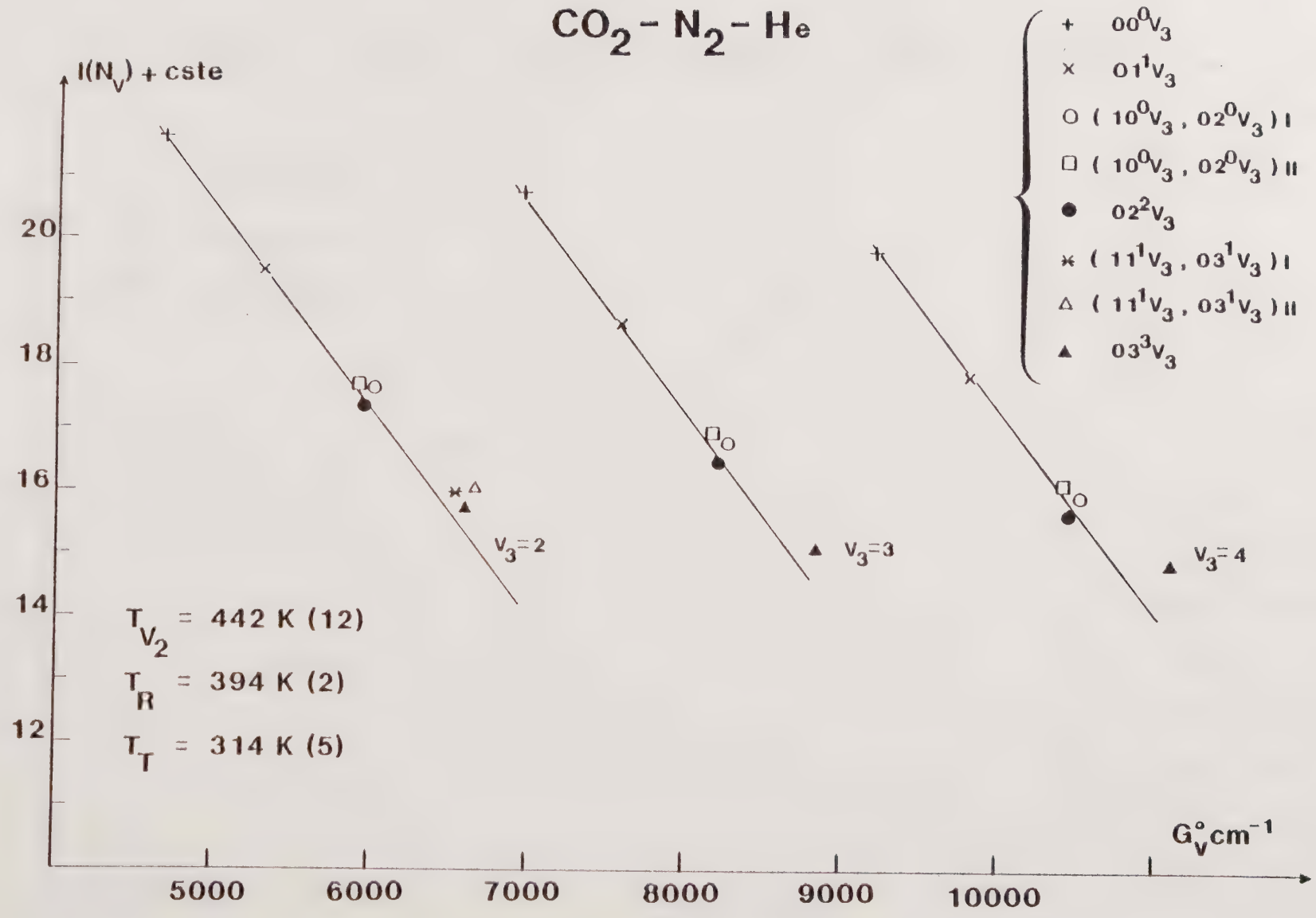

$CO_2 - N_2 - He$
$I(N_V)$ + cste
20
18
16
14
12
$V_3 = 2$
$V_3 = 3$
$V_3 = 4$
T_{V_2} = 442 K (12)
T_R = 394 K (2)
T_T = 314 K (5)
5000
6000
7000
8000
9000
10000
$G_V^\circ cm^{-1}$
00^0V_3
01^1V_3
$(10^0V_3, 02^0V_3)$ I
$(10^0V_3, 02^0V_3)$ II
02^2V_3
$(11^1V_3, 03^1V_3)$ I
$(11^1V_3, 03^1V_3)$ II
03^3V_3

Figure 42C

à l'autre. Pour le mélange CO_2-N_2 par exemple nous constatons une égalité (à l'intérieur du domaine d'erreur) des populations (figure 41B), ce qui renforce notre hypothèse sur les moments de transitions.

Si on se place maintenant à une valeur constante de v_3 (figure 40A,B,C), on peut constater que les points expérimentaux s'alignent et que les droites correspondant à v_3 = 1,2,3,4 sont parallèles les unes aux autres pour tous les mélanges.

De la même façon que précédemment, on peut dire que l'énergie emmagasinée dans le mode de vibration v_2 répond à un équilibre de Boltzmann à une température T_{v_2} quel que soit l'état d'excitation des modes de vibration v_1 et v_3.

Les pentes des droites permettent de calculer T_{v_2}. Pour obtenir une bonne précision sur T_{v_2}, nous avons procédé comme pour la détermination de T_{v_3} en effectuant un calcul global incluant tous les logarithmes des populations des niveaux concernés.

On peut cependant noter certains écarts à la loi linéaire notamment en ce qui concerne les niveaux en résonance de Fermi et les niveaux ϕ. Pour CO_2-N_2 (figure 42A) et CO_2-He (figure 42B), on peut constater que les points correspondants aux dyades Π ainsi que les niveaux ϕ correspondants s'écartent de cette droite. Pour les mélanges CO_2-N_2-He (figure 42C), c'est l'ensemble des dyades de Fermi Π et Σ qui s'écarte de la droite. Ceci rejoint la remarque faite un peu plus haut : dans certaines conditions, les niveaux en résonance de Fermi semblent plus peuplés que les niveaux homologues non perturbés.

Pour conclure la présentation de ces résultats expérimentaux, nous donnons (tableaux 40A et 40B) l'ensemble des populations obtenues pour les différents niveaux vibrationnels dans les trois mélanges et rapportées à celle du niveau fondamental dans chacun d'eux.

Tableau 40A

$^{12}C^{16}O_2$: POPULATIONS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS RAPPORTEES A CELLE DU NIVEAU FONDAMENTAL (10^{-3})

	CO_2 - N_2		CO_2 - He		CO_2 - N_2 - He		CO_2 - N_2		CO_2 - He		CO_2 - N_2 - He	
v_3	00^0v_3						01^1v_3					
0	1000		1000		1000		202	(14)	113	(8)	119	(13)
1	257	(20)	144	(9)	407	(65)	52	(4)	17	(1)	49	(5)
2	67	(5)	21	(1)	167	(27)	14	(1)	2.4	(1)	20	(2)
3	18	(1)	3.2	(2)	69	(10)	3.7	(3)	0.36	(1)	8.4	(9)
4	4.8	(4)	0.54	(2)	29	(5)	0.98	(6)	0.083	(6)	3.5	(4)
5	1.4	(1)	0.139	(6)	12	(2)	0.28	(1)			1.5	(2)
6	0.34	(2)	0.044	(3)	6	(1)	0.082	(7)			0.66	(5)
7	0.102	(5)			2.4	(4)	0.028	(3)			0.30	(3)
8	0.034	(3)			1.03	(9)					0.14	(1)
9					0.41	(4)					0.059	(7)
10					0.068	(8)					0.028	(7)
11					0,050	(7)						
12					0.029	(5)						

- Les écarts standards sur les paramètres sont donnés entre parenthèses

$^{12}C^{16}O_2$: POPULATIONS DES NIVEAUX VIBRATIONNELS RAPPORTEES A CELLE DU NIVEAU FONDAMENTAL (10^{-4})

	$CO_2 - N_2$						$CO_2 - He$						$CO_2 - N_2 - He$					
v_3	02^2v_3		(10^0v_3) I		(10^0v_3) II		02^2v_3		(10^0v_3) I		(10^0v_3) II		02^2v_3		(10^0v_3) I		(10^0v_3) II	
0	455	(36)	446	(36)	474	(38)	117	(5)	141	(6)	154	(6)	132	(10)	178	(20)	213	(20)
1	120	(9)	116	(9)	123	(9)	17.2	(6)	18.7	(8)	22.4	(9)	54	(5)	74	(7)	89	(9)
2	28	(2)	31	(2)	33	(3)	3.1	(2)	3.4	(2)	4.0	(2)	22	(2)	30	(3)	37	(4)
3	8.3	(5)	8.0	(6)	9.1	(9)	0.65	(4)					9.4	(9)	13	(1)	15	(3)
4	2.3	(2)	2.3	(3)	2.6	(4)							4.1	(4)	5.5	(8)	7	(1)
5	0.79	(8)											2.1	(3)				
6	0.22	(3)											0.1	(1)				
7													0.49	(6)				
8													0.40	(6)				
v_3	03^3v_3		(11^1v_3) I		(11^1v_3) II		03^3v_3		(11^1v_3) I		(11^1v_3) II		03^3v_3		(11^1v_3) I		(11^1v_3) II	
0	116	(8)	111	(8)	120	(8)	23	(1)	29	(1)	32	(2)	25	(2)	32	(4)	34	(4)
1	31	(2)	27	(2)	30	(2)	3.0	(2)	4.1	(2)	4.9	(3)	10.7	(9)	13	(2)	14	(2)
2	2.3	(7)	7.5	(8)	9.2	(6)	0.8	(2)	0.9	(1)	0.95	(6)	4.4	(8)	5.5	(7)	5.7	(6)
3	1.3	(2)																
4	0.6	(1)																

- Les écarts standards sur les paramètres sont donnés entre parenthèses

Tableau 40B

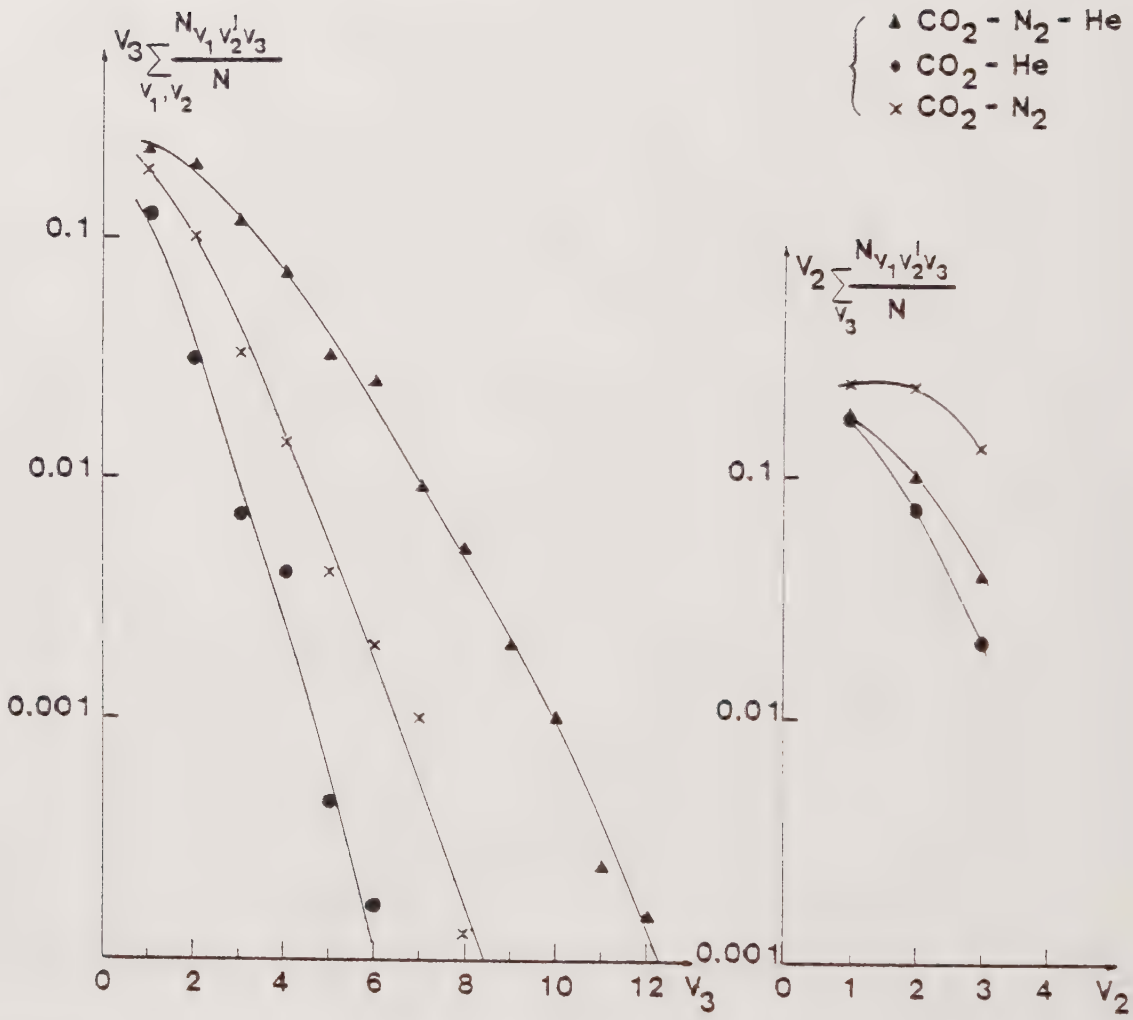

▲ CO_2 - N_2 - He
• CO_2 - He
× CO_2 - N_2
$V_3 \sum_{v_1, v_2} \frac{N_{v_1 v_2^l v_3}}{N}$
$V_2 \sum_{v_3} \frac{N_{v_1 v_2^l v_3}}{N}$
0.1
0.01
0.001
0 2 4 6 8 10 12 V_3
0 1 2 3 4 V_2

Figure 43

La sommation des rapports de populations dans les différents niveaux vibrationnels nous permet de calculer le pourcentage de molécules non excitées dans chacun des mélanges ; CO_2-He : 67 %, CO_2-N_2 : 44 %, CO_2-N_2-He : 45 %.

La figure 43 regroupe ces résultats en fonction des nombres quantiques v_2 ou v_3 sous forme du nombre moyen de quanta attachés aux modes de vibration ν_2 ou ν_3. On retrouve bien de façon quantitative cette fois, les éléments fournis par l'analyse des spectres (Figure 10).

Les mélanges binaires CO_2-He sont peu excités ; le nombre moyen de quanta attachés aux modes ν_2 et ν_3 reste faible. On constate d'autre part que c'est dans le mélange CO_2-N_2 qu'est emmagasiné le plus grand nombre moyen de quanta attachés au mode de vibration ν_2 alors que c'est dans le mélange CO_2-N_2-He qu'est emmagasiné le plus grand nombre moyen de quanta attachés au mode de vibration ν_3.

C. DISCUSSION, COMPARAISONS

Compte tenu des conditions expérimentales différentes, en particulier la pression des gaz actifs, il n'est pas possible de comparer directement les résultats numériques provenant des mesures de gain avec ceux obtenus par spectroscopie d'émission. Une analyse qualitative reste cependant très intéressante.

Considérons le tableau 41 qui résume les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour les différentes températures à partir des mesures de fluorescence. Nous retrouvons ici tous les points importants que nous avions signalés lors de l'étude avec source laser et notamment le rôle de l'hélium.

MELANGES	CO_2 + He	CO_2 + N_2	CO_2 + N_2 (0.8 T) + He
p CO_2 (Torrs)	0.02	0.03	0.04
p totale (Torrs)	10.4	2.8	13.4
I (mA)	70	30	22
V (kV)	2.3	5.1	4
N^* (10^{16})	26.8	6.9	41.2
E/N 10^{-16} Vcm^2	1.12	7.96	1.04
T_T (°K)	385 (5)	388 (5)	314 (5)
T_R (°K)	385 (2)	489 (5)	394 (2)
T_{V_2} (°K)	432 (5)	610 (9)	442 (12)
T_{V_3} (°K)	1738 (14)	2492 (13)	3787 (20)

- * - N : Nombre total de molécules par cm^3.
- E : Champ électrique = V/L avec L longueur de la cuve (L=13cm).

Tableau 41

On constate en effet que dans le mélange CO_2-He seul, les températures de translation et de rotation sont égales. Ce n'est absolument pas le cas avec l'azote où ces deux températures sont très différentes (différences hautement significatives du fait de la précision). On retrouve encore l'influence de l'hélium en ce qui concerne la température vibrationnelle attachée au mode ν_2 : T_{v_2} ; elle est beaucoup plus élevée en absence d'hélium. La température de vibration T_{v_3}, attachée au mode de vibration ν_3, est basse avec l'hélium seul, ce qui confirme le peu d'excitation des molécules dans ce mélange, elle est plus importante avec l'azote et augmente sensiblement lorsque les trois gaz sont en présence.

Modèle de Bradley Moore

Nous avons interprété tous nos résultats expérimentaux à l'aide du modèle dit de Bradley Moore [6] dans lequel on admet que les modes de vibration ν_1 et ν_2 sont en total équilibre à une température de vibration T_{v_1} ou T_{v_2}.

Si on considère les mesures de fluorescence, on peut constater sur la figure 44 qu'elles sont en bon accord avec ce modèle, du moins en ce qui concerne les niveaux de type $\Sigma(\ell=0)$, Π et les premiers niveaux de type Δ non impliqués dans des résonances de Fermi. Cet accord est nettement moins bon si on considère les niveaux de type ϕ qui sont surpeuplés de façon significative. Nous avions déjà signalé une telle surpopulation en ce qui concernait les niveaux en résonance de Fermi.

La figure 45 montre les températures vibrationnelles obtenues à partir des résultats expérimentaux provenant des mesures avec source laser, pour un mélange CO_2-He. On peut noter que si la température $T_{v_1} \equiv T_{v_2}$ obtenue est très comparable à celle déduite du spectre de fluorescence d'un mélange de même type, la température T_{v_3} est nettement plus basse dans le plasma laser ; ceci s'explique très simplement par le fait que dans ce cas, la puissance électrique fournie, par molécule de CO_2,

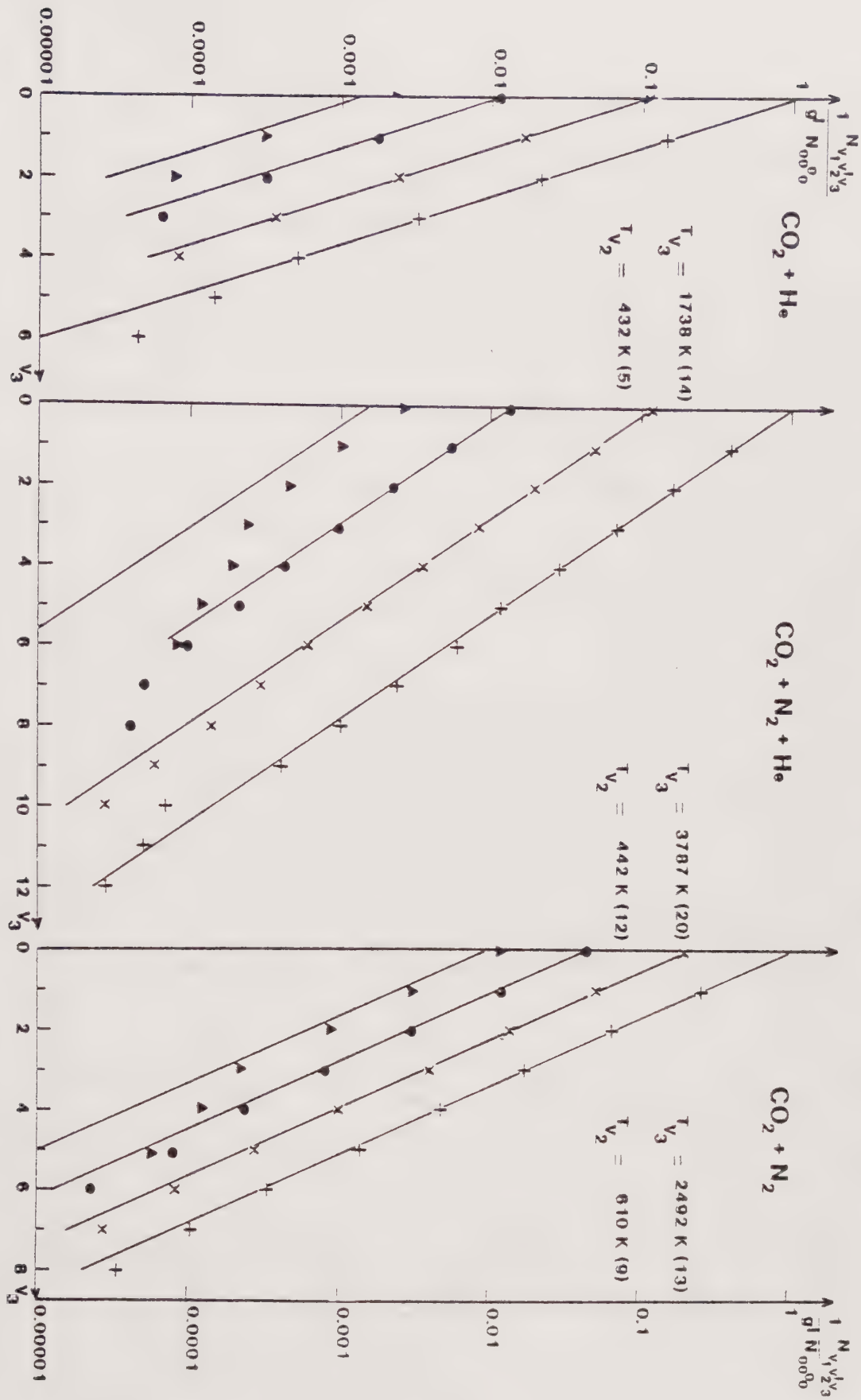

+ $00^0v_3 \leftrightarrow 00^0(v_3-1)$ × $01^1v_3 \leftrightarrow 01^1(v_3-1)$ • $02^2v_3 \leftrightarrow 02^2(v_3-1)$ ▲ $03^3v_3 \leftrightarrow 03^3(v_3-1)$
$CO_2 + He$
T_{v_3} = 1738 K (14)
T_{v_2} = 432 K (5)
$CO_2 + N_2 + He$
T_{v_3} = 3787 K (20)
T_{v_2} = 442 K (12)
$CO_2 + N_2$
T_{v_3} = 2492 K (13)
T_{v_2} = 610 K (9)
$\frac{1}{g^l}\frac{N_{v_1v_2^lv_3}}{N_{00^0_0}}$
v_3

Figure 44

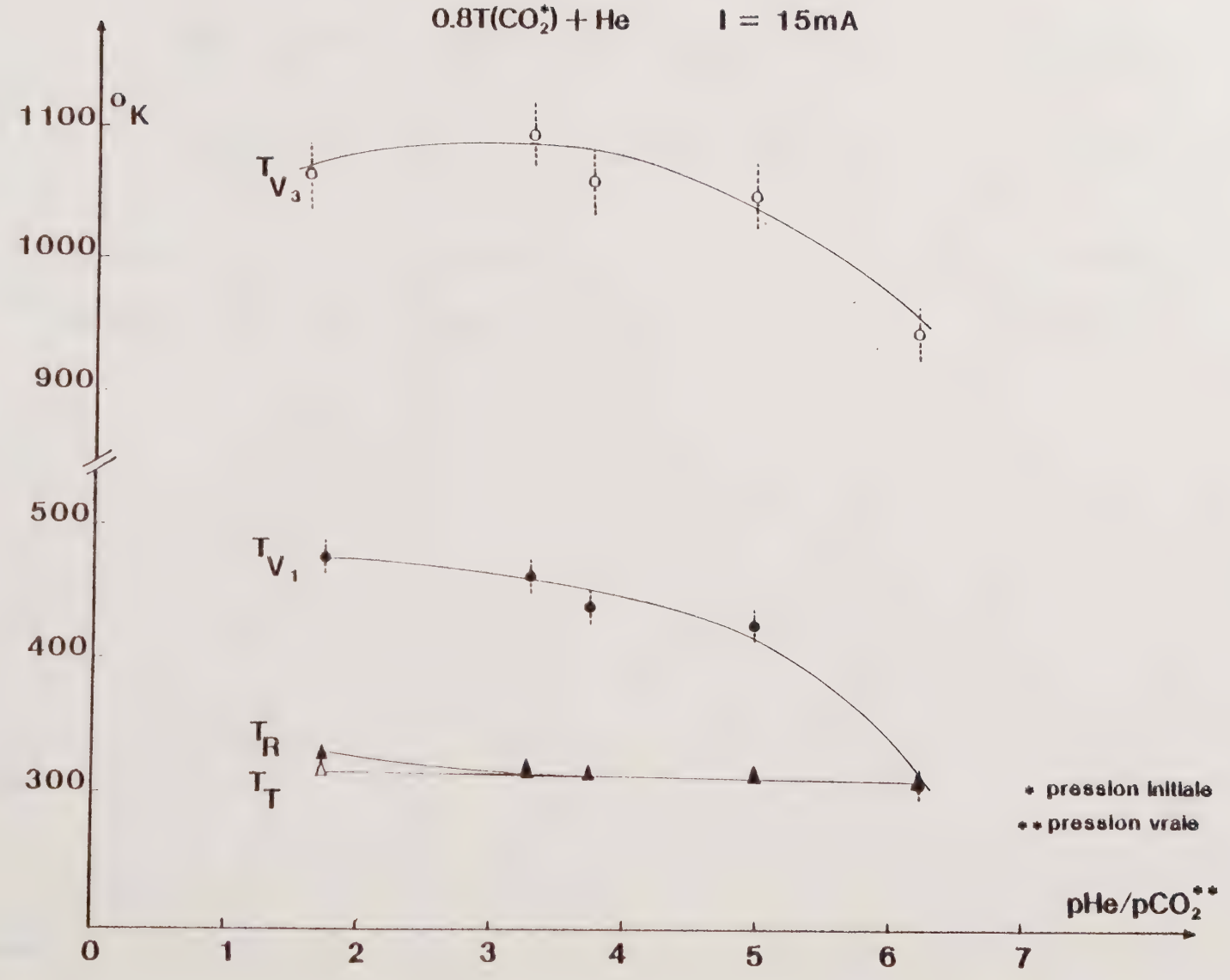

0.8T(CO$_2^*$) + He
I = 15mA
1100 °K
1000
900
500
400
300
T_{V_3}
T_{V_1}
T_R
T_T
* pression initiale
** pression vraie
pHe/pCO$_2^{**}$
0
1
2
3
4
5
6
7

Figure 45

y est beaucoup plus faible : les conditions nécessaires pour optimiser le gain d'une part, la fluorescence d'autre part, sont en effet très différentes.

L'interprétation des résultats provenant des mesures avec source laser, en termes de températures vibrationnelles repose sur l'expression des rapports Nv_1/N et Nv_3/N en fonction de ces températures à partir du modèle de Bradley Moore. Or, si cette interprétation a pu être possible pour quelques uns de nos plasmas lasers, elle a été tout à fait impossible pour d'autres pour lesquels la population relative du niveau v_1 était supérieure à 0,02.

La remarque faite plus haut concernant les populations des niveaux Δ, ϕ et des dyades de Fermi peut nous amener à comprendre les difficultés rencontrées lors de l'interprétation des mesures lasers. En effet : l'existence de distributions non Boltzmanniennes pour les niveaux Δ et ϕ et de surpopulations pour les dyades de Fermi dans les plasmas fortement excités interdit de représenter le nombre de molécules dans l'état fondamental par la fonction de partition déduite du Modèle de Bradley Moore.

Une interprétation théorique de ces surpopulations nécessiterait une étude expérimentale systématique de l'influence des paramètres de la décharge sur les niveaux concernés.

CONCLUSION

Le travail que nous venons de présenter, a porté sur l'étude des transitions vibrationnelles de type $v_1 v_2^{\ell} v_3 \rightarrow v_1 v_2^{\ell} (v_3-1)$ de CO_2.

Il a comporté l'identification d'environ 40000 raies de vibration-rotation réparties dans 9 spectres d'émission et appartenant à 4 espèces isotopiques symétriques de CO_2. Les nombres d'onde attachés à ces raies nous ont fourni environ 5700 valeurs moyennes dont 3000 pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$, 1100 pour $^{13}C^{16}O_2$ ainsi que pour $^{12}C^{18}O_2$ enfin seulement 500 pour l'espèce isotopique rare $^{13}C^{18}O_2$. A partir de ces valeurs moyennes de nombres d'onde, une détermination des constantes spectroscopiques attachées aux niveaux vibrationnels mis en jeu dans les transitions observées a été entreprise. Ce calcul a été fait pour 77 niveaux ou sous niveaux vibrationnels appartenant à l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$, 41 à $^{13}C^{16}O_2$, 39 à $^{12}C^{18}O_2$ enfin 14 seulement à $^{13}C^{18}O_2$.

Ces constantes spectroscopiques permettent de reproduire les nombres d'onde observés avec un écart quadratique moyen de $1.8\ 10^{-5}$ à $2.\ 10^{-4}$ cm^{-1} selon les transitions. Elles sont d'une précision supérieure d'un ou deux ordres de grandeur à celles de tous les travaux antérieurs, sauf pour les niveaux vibrationnels $(10^00,\ 02^00)_{I\ et\ II}$ impliqués dans les transitions lasers.

Les nombres d'onde expérimentaux ont également été interprétés en termes de paramètres moléculaires. Pour les transitions Σ-Σ des quatre espèces isotopiques, le modèle utilisé permet de reproduire les nombres d'onde expérimentaux avec un écart quadratique moyen de 2 à 5.10^{-5} cm^{-1} selon les espèces. Pour l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$, nous avons élaboré un modèle plus général prenant en compte tous les niveaux non impliqués dans les résonances de Fermi. Le modèle obtenu, incluant implicitement l'interaction de Coriolis, permet de reconstituer à l'aide de 44 paramètres moléculaires les nombres d'onde observés pour environ 2000 raies de vibration-rotation, avec un écart quadratique moyen de 9.10^{-5} cm^{-1}.

Cependant, nous avons souligné que les termes de degré croissant en v_3, que nous avons dû introduire dans le développement de l'énergie pour reproduire de façon satisfaisante nos nombres d'onde, constituaient un développement divergent pour cette énergie. Il s'avérait donc que la théorie existante, basée sur un calcul de perturbation et arrêtée à l'ordre 4, était insuffisante pour interpréter nos résultats expérimentaux à la précision de quelques 10^{-5} cm^{-1}.

Les transitions vibrationnelles appartenant à l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O_2$ ont fait l'objet d'une étude en intensité. A cette occasion, nous avons pu montrer que l'approximation dite "d'ordre zéro" pour les moments de transition restait valable jusqu'à des valeurs élevées du nombre quantique v_3 ($v_3 \leq 7$). Nous avons également établi l'existence, pour l'énergie rotationnelle, d'un équilibre de Boltzmann à une température de rotation T_R qui pouvait être différente de la température de translation dans certaines conditions expérimentales. De même, la population des niveaux vibrationnels obéissait à une distribution de Boltzmann à une température de vibration T_v (T_{v_3} ou T_{v_2} suivant le type de niveaux concernés).

Nous avons pu ainsi mettre en évidence le rôle de thermalisation de l'hélium, aussi bien au niveau de la tem - pérature de rotation que de la température de vibration T_{v_2}. Ces observations ont permis de confirmer les résultats obtenus antérieurement par spectroscopie avec source laser pour les niveaux vibrationnels $00^0 1$ et $(10^0 0, 02^0 0)_I$, dans des conditions expérimentales très différentes. Cependant, nous avons montré que les niveaux vibrationnels impliqués dans des résonances de Fermi pouvaient être surpeuplés par rapport aux niveaux homologues non perturbés, dans certaines conditions expérimentales, notamment en présence d'hélium dont le rôle parait ainsi assez complexe et mériterait une analyse théorique approfondie.

Les 9 spectres d'émission que nous avons enregistrés, recèlent encore beaucoup de renseignements expérimentaux qui n'ont pas été exploités. Au niveau strictement spectroscopique, si les raies de vibration-rotation de l'espèce isotopique $^{12}C^{16}O^{18}O$ ont été identifiées, elles n'ont encore fait l'objet d'aucune interprétation. Il en est de même de l'autre espèce isotopique non symétrique $^{13}C^{16}O^{18}O$ pour laquelle l'identification des raies de vibro-rotation reste encore à faire. Ces spectres contiennent encore d'autres espèces vibrationnellement excitées comme $^{14}N_2{}^{16}O$, $^{14}N_2{}^{18}O$; beaucoup de raies restent encore à identifier certaines, pensons-nous, pouvant être attribuées à NO.

Au niveau des intensités, le travail qui reste à faire est encore plus important. Nous avions observé dans les spectres enregistrés à l'aide du spectromètre de type SISAM, l'intensité anormale de l'espèce isotopique $^{13}C^{16}O_2$, intensité supérieure à celle qu'on pouvait attendre du rapport d'abondance isotopique. Nous avons constaté le même phénomène dans les spectres enregistrés avec le spectromètre par Transformée Fourier. Il serait donc intéressant de pouvoir interpréter ces observations et de les traduire en termes de constantes de transfert. Dans la même optique, pourraient être étudiés également les équilibres $CO-CO_2$ pour toutes les espèces isotopiques présentes dans la décharge.

ANNEXE

MATRICES DE CORRELATION

TRANSITION $00^02 \rightarrow 00^01$ $(H_{00^02} = H_{00^01} = 0)$

B_{00^01}	1.000				
D_{00^01}	0.887	1.000			
σ°	0.123	0.119	1.000		
B_{00^02}	0.992	0.873	0.030	1.000	
D_{00^02}	0.884	0.994	0.055	0.883	1.000

TRANSITION $00^02 \rightarrow 00^01$ $(H_{00^02} = H_{00^01})$

B_{00^01}	1.000					
D_{00^01}	0.808	1.000				
σ°	-0.115	-0.219	1.000			
B_{00^02}	0.995	0.905	-0.138	1.000		
D_{00^02}	0.877	0.999	-0.244	0.899	1.000	
H	0.715	0.936	-0.276	0.756	0.946	1.000

Tableau A1

Quelques réflexions sur le problème du caractère significatif des constantes spectroscopiques.

Le point de départ de notre réflexion repose sur le problème concret suivant, à savoir :

- Quand est-il *nécessaire* d'introduire dans le calcul, la constante H_v pour reproduire d'une façon satisfaisante les nombres d'onde d'une transition vibrationnelle donnée ?

- Même non significative au sens mathématique du terme ($H_v \leq 3\delta H_v$, δH_v étant l'écart standard sur H_v, ce qui correspond à un intervalle de confiance de 99 % [55]), sa présence est-elle *nécessaire* pour extrapoler les nombres d'onde vers des valeurs de J plus élevées ?

- Enfin, quelle incidence sa présence, ou son absence, a-t-elle sur la détermination des autres constantes compte tenu des corrélations importantes existant entre elles ? Le tableau A1 donne à cet effet la matrice de corrélation entre les paramètres σ^o, B_v, D_v d'une part et σ^o, B_v, D_v, H_v d'autre part obtenue lors de la détermination des constantes spectroscopiques de la transition $00^02 \leftarrow 00^01$ ($^{12}C^{16}O_2$).

Pour tâcher de répondre à ces questions, nous avons essayé de procéder d'une façon systématique :

1) - En travaillant sur des transitions rigoureusement symétriques (limites en J des raies de la branche P = limites en J des raies de la branche R). On verra plus tard l'influence, sur la valeur des constantes obtenues, d'une éventuelle dissymétrie.

2) - En limitant le nombre de raies rovibrationnelles du côté des valeurs de J élevées et en augmentant progressivement le nombre de données.

$^{12}C^{16}O_2$: TRANSITION $00^0 2 \rightarrow 00^0 1$. Etude relative au niveau inférieur.

J MAX	δH/H	H $10^{-14}CM^{-1}$	ΔB = B-B_c 10^{-7} CM^{-1}	δB + δB_c $10^{-7}CM^{-1}$	ΔB/(δB+δB_c)	ΔD = D-D_c $10^{-10}CM^{-1}$	δD + δD_c $10^{-10}CM^{-1}$	ΔD/(δD+δD_c)
40	0.33	.3	5.6	4	1.4	8.2	3.7	2.22
	–	■	0.	4	0.	0.	1.4	0.
50	0.38	3	2.5	4	0.63	2.8	1.7	1.65
	–	■	-1.5	3	-0.50	-0.6	1.1	-0.55
60	0.28	3.6	0.9	3	0.30	1.0	1.4	0.71
	–	■	-2.8	2.9	-0.97	-1.3	0.9	-1.44
70	0.45	1.3	-0.8	3	-0.27	-0.3	1.2	-0.25
	–	■	-2.8	2.3	-1.	-1.3	0.8	-1.63
92	0.13	1.5	0.5	2.9	0.19	0.13	1.	0.13
	–	■	-4.9	2.8	-1.75	-1.8	0.8	-2.25

- B_c, D_c : Valeurs obtenues en supprimant les raies rovibrationnelles de $J > 30$
- ■ : Calcul effectué en fixant à zéro la valeur de la constante H
- δB, δB_c, δD, δD_c, δH : écarts standards sur les constantes B, B_c, D, D_c, H.

Tableau A2A

Les valeurs les plus élevées de H_v que nous ayons trouvées se situent autour de la valeur 3.10^{-13}, les plus faibles, autour de $1,3.10^{-14}$ cm^{-1}. Si on calcule la contribution du terme H_v à la valeur de $\sigma(m)$, on constate que : pour J = 20 ou J = 30 selon que H_v est grand ou petit, cette contribution est de l'ordre de grandeur de la précision expérimentale soit quelques 10^{-5} cm^{-1}. On peut donc alors considérer que si on effectue un calcul dans ces conditions, (raies limitées à J = 20 ou 30) les valeurs déterminées pour B_v et D_v sont des valeurs correctes, soient B_c et D_c ces valeurs. Nous avons basé notre analyse sur cette remarque.

Pour chacune des transitions vibrationnelles présentées, nous avons tronqué les ailes de façon à être dans les conditions définies plus haut et déterminer ainsi les constantes spectroscopiques considérées comme correctes. L'idée directrice étant que si le calcul effectué avec toutes les données est le mieux adapté au problème (avec ou sans le paramètre H_v), nous devrions retrouver pour B_v et D_v les valeurs obtenues en tronquant les ailes, ces valeurs étant seulement plus précises.

Si on regarde le tableau A2A qui donne le détail des calculs sur la transition $00^02 \rightarrow 00^01$, on constate que tel est bien le cas. Sur ce tableau nous avons indiqué les quantités ΔB et ΔD qui représentent les différences entre les valeurs obtenues pour un certain type de calcul et celui considéré comme correct. On peut constater que ces différences, rapportées à la somme des écarts standards sont, dans cet exemple, minimum pour le calcul prenant en compte l'existence de la constante H. Non seulement la valeur de H_v est significative au sens mathématique du terme mais cette constante doit être *nécessairement* introduite dans le calcul si l'on veut obtenir des valeurs correctes de B_v et D_v. La figure A1 montre la variation de la quantité $\Delta B/(\delta B + \delta B_c)$ en fonction du nombre de données pour les deux solutions (avec et sans H_v). On constate qu'elle diminue nettement

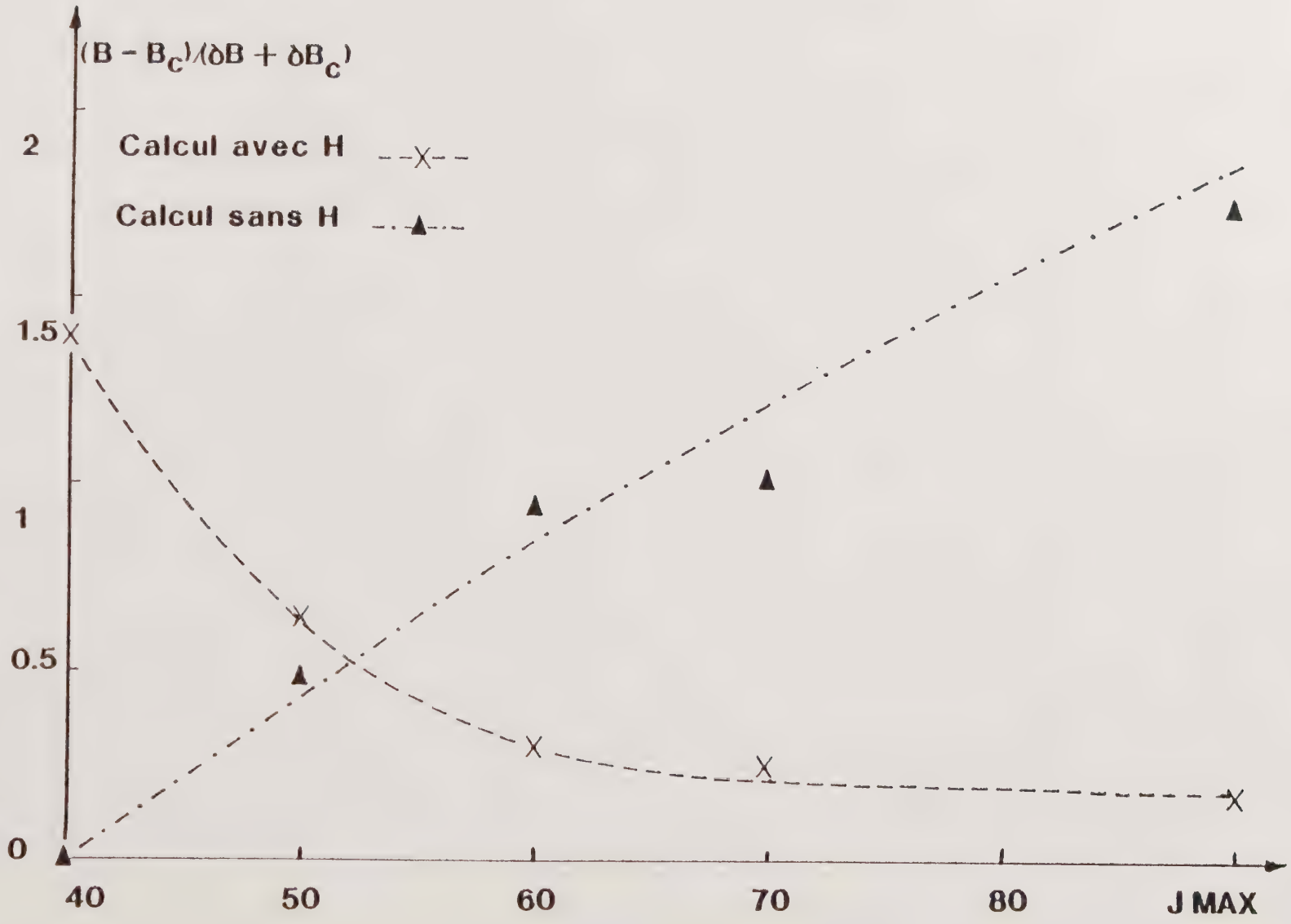

$(B - B_c)/(\delta B + \delta B_c)$
2
Calcul avec H
Calcul sans H
1.5
1
0.5
0
40
50
60
70
80
J MAX

Figure A 1

$^{12}C^{16}O_2$: TRANSITION $(10^0 1, 02^0 1)_1 \leftarrow (10^0 0, 02^0 0)$. Etude relative au niveau inférieur.

J MAX	δH/H	H $10^{-13}CM^{-1}$	ΔB = B-B_c 10^{-6} CM^{-1}	δB + δB_c $10^{-6}CM^{-1}$	ΔB/(δB+δB_c)	ΔD = D-D_c 10^{-9} CM^{-1}	δD + δD_c $10^{-9}CM^{-1}$	ΔD/(δD+δD_c)
26	1	36	1.3	1.9	0.68	4	5.	0.80
	–	■	0.	2.	0.	0	2.	0.
30	1.1	11	0.45	1.8	0.25	1.7	4.	0.42
	–	■	0.1	1.5	0.07	0.08	1.5	0.05
34	2	3	0.3	1.7	0.18	0.5	2.	0.25
	–	■	-0.4	1.4	-0.29	-0.3	1.3	-0.23
38	0.27	4	0.6	1.4	0.43	0.9	1.4	0.64
	–	■	-1.	1.3	-0.77	-0.7	1.1	-0.64
50	0.21	3	0.2	1.4	0.14	0.5	1.3	0.38
	–	■	-1.5	1.3	-1.20	-0.9	1.1	-0.82
54	0.13	2.5	0.1	1.3	0.08	0.35	1.2	0.29
	–	■	-1.9	1.3	-1.46	-1.0	1.1	-0.91
58	0.12	2.4	0.	1.0	0.	0.3	1.2	0.25
	–	■	-2.1	1.0	-1.62	-1.1	1.1	-1.

- B_c, D_c : Valeurs obtenues en supprimant les raies rovibrationnelles de J > 20.
- ■ : Calcul effectué en fixant à zéro la valeur de la constante H.
- δB, δB_c, δD, δD_c, δH : Ecarts standards sur les constantes B, B_c, D, D_c, H.

Tableau A2B

$^{13}C^{16}O_2$: TRANSITION $01^{1}1 - 01^{1}0$ ee . Etude relative au niveau inférieur

J MAX	δH/H	H $10^{-13}CM^{-1}$	$\Delta B = B-B_o$ $10^{-6}\ CM^{-1}$	$\delta B + \delta B_o$ $10^{-6}CM^{-1}$	$\Delta B/(\delta B+\delta B_o)$	$\Delta D = D-D_o$ $10^{-10}CM^{-1}$	$\delta D + \delta D_o$ $10^{-10}CM^{-1}$	$\Delta D/(\delta D+\delta D_o)$
30	0.31	35	2.9	1.7	1.7	58	25	2.32
	–	■	0.	1.4	0.	0.	10	0.
40	1.	30	0.6	1.4	0.43	9	13	0.69
	–	■	0.	1.1	0.	0.	7	0.
50	0.62	10	0.5	1.2	0.41	7	13	0.54
	–	■	0.2	1.0	0.20	0.5	5.7	0.17
60	0.50	0.3	0.5	1.2	0.42	5	8	0.63
	–	■	-0.2	1.0	-0.20	0.5	5.7	0.09
67	0.33	0.9	0.5	1.1	0.45	5	7	0.71
	–	■	-0.2	1.0	-0.20	-0.2	5.7	-0.04

- B_o, D_o : Valeurs obtenues en supprimant les raies rovibrationnelles de $J > 25$,
- ■ : Calcul effectué en fixant à zéro la valeur de la constante H.
- δB, δB_o, δD, δD_o, δH : écarts standards sur les constantes B, B_o, D, D_o, H.

Tableau A2C

lorsqu'on ajoute des données dans un calcul avec H_v mais qu'elle augmente lorsque H_v est supprimé. Le tableau A2B donne le même type de résultats pour la transition $(10^0v_3, 02^0v_3)_I \rightarrow (10^0v_3-1, 02^0(v_3-1))_I$ dont les niveaux sont impliqués dans des résonances de Fermi.

Le tableau suivant A2C présente les détails des calculs pour la transition $01^11 \rightarrow 01^10$ e-e du $^{13}C^{16}O_2$. C'est un cas très intéressant car très limite $H_v = 9(3)10^{-14}\,cm^{-1}$. Doit-on ou non considérer ce résultat comme valable ? Selon le critère des mathématiques statistiques certainement. On constate cependant que la solution sans H_v donnera des valeurs beaucoup plus proches de la réalité, pour D_v surtout.

Sur le tableau suivant A3, nous avons regroupé plusieurs cas concernant des transitions vibrationnelles pour lesquelles H_v est plus ou moins significatif mathématiquement parlant. Dans la majorité des cas la réponse est claire, il reste cependant un cas litigieux, la transition $02^21 \rightarrow 02^20$ ff pour laquelle il est difficile de trancher.

La conclusion la plus importante que nous pouvons tirer de cette analyse est que le critère $H_v < 3\delta H_v$ n'est absolument pas un critère suffisant pour savoir si une constante H_v est nécessaire ou non dans le calcul.

Extrapolation

Le deuxième problème que nous nous sommes posé concerne l'extrapolation. Quel que soit le caractère significatif de la constante H_v, cette constante permet-elle une meilleure extrapolation ?

Nous avons travaillé sur la transition $00^02 \rightarrow 00^01$ ($^{12}C^{16}O_2$). La limitation des raies rovibrationnelles à $J = 40$ fournit une valeur de H_v significative au sens mathématique du terme $H = 3(1).10^{-14}\,cm^{-1}$, mais qu'en aucun cas nous n'aurions retenue comme valable (voir le tableau A2A).

ETUDE RELATIVE AUX NIVEAUX INFERIEURS DES TRANSITIONS

TRANSITION	ESPECE	δH/H	H $10^{-14}CM^{-1}$	ΔB = B-B_c 10^{-7} CM^{-1}	δB + δB_c $10^{-7}CM^{-1}$	ΔB/(δB+δB_c)	ΔD = D-D_c $10^{-10}CM^{-1}$	δD + δD_c $10^{-10}CM^{-1}$	ΔD/(δD+δD_c)
$02^21 \rightarrow 02^20$ ee	$^{12}C^{16}O_2$	0.10	-29(3)	2	7	0.29	-1	5	-0.20 •
		-	■	20	6	3.33	1.5	2.9	5.28
$00^02 \rightarrow 00^01$	$^{12}C^{16}O_2$	0.13	1.5(2)	-0.54	3	-0.19	-0.13	1	-0.13 •
		-	■	-4.9	3	-1.76	-1.8	0.8	-2.25
$02^21 \rightarrow 02^20$ ff	$^{12}C^{16}O_2$	0.3	10(3)	4	8	0.5	5	8	0.63
		-	■	-4	5	-0.8	-0.9	4.6	-0.20 •
$01^11 \rightarrow 01^10$ ee	$^{13}C^{16}O_2$	0.33	9(3)	5	11	0.45	5	7	0.71
		-	■	-2	10	-0.20	-2	5.7	-0.04 •
$01^11 \rightarrow 01^10$ ff	$^{13}C^{16}O_2$	0.71	70(50)	4	12	0.33	3.7	8	0.46
			■	-1	10	-0.10	-0.4	5.7	-0.07 •
$00^01 \rightarrow 00^00$	$^{13}C^{18}O_2$	1	5(5)	-2	10	-0.20	-1	4	-0.25 •
		-	■	-3	8	-0.38	-2.8	2.9	-0.97

B_c, D_c : Valeurs obtenues en supprimant les raies rovibrationnelles de J>20 ou 30 suivant les cas.

■ : Calcul effectué en fixant à zéro la valeur de la constante H.

δB, δB_c, δD, δD_c, δH : écarts standards sur les constantes B, B_c, D, D_c, H.

• : Solution retenue.

Tableau A3

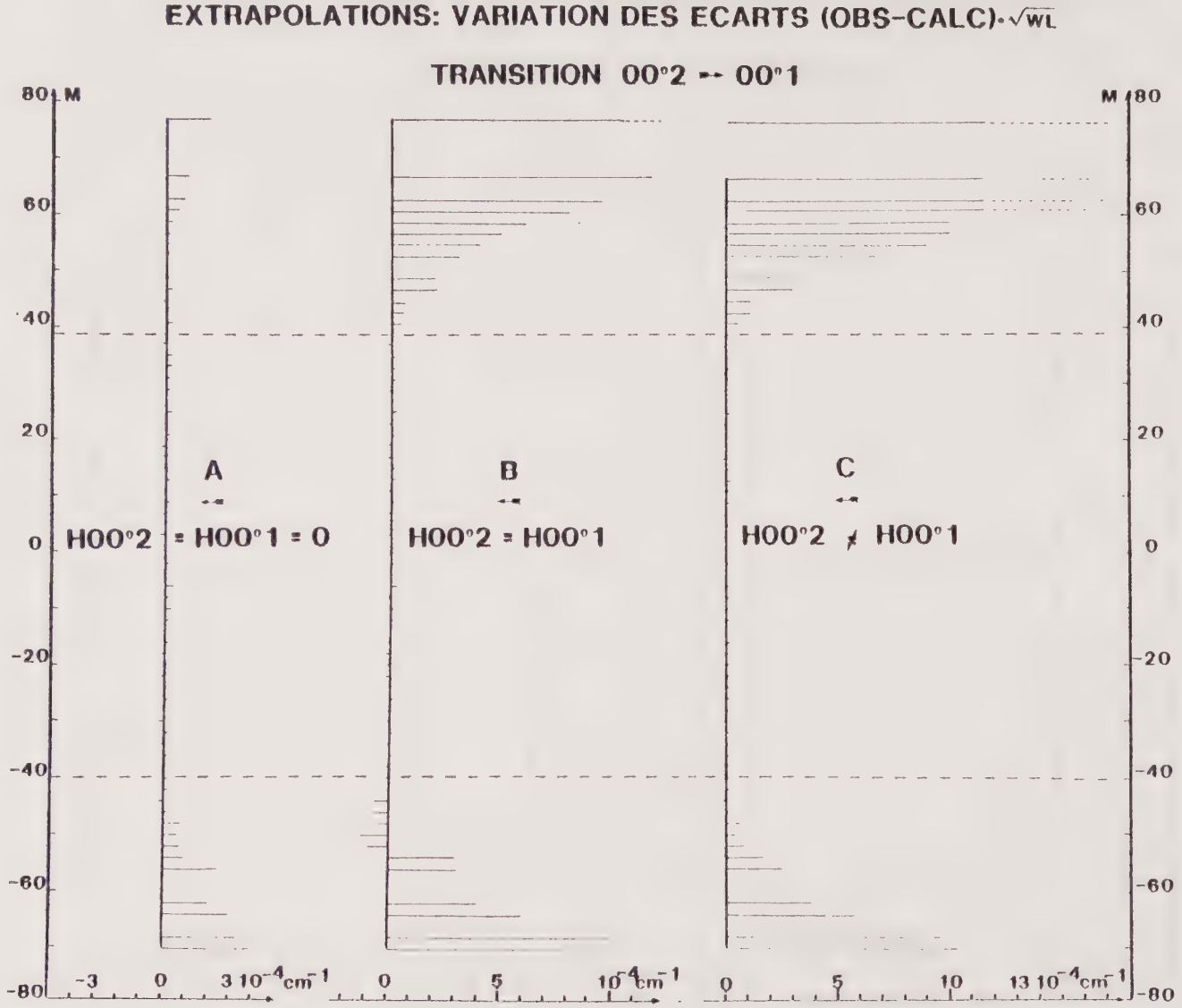

EXTRAPOLATIONS: VARIATION DES ECARTS (OBS-CALC)·√WL
TRANSITION 00°2 ↔ 00°1
M
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
A
B
C
H00°2 = H00°1 = 0
H00°2 = H00°1
H00°2 ≠ H00°1
-3
0
3 10⁻⁴cm⁻¹
0
5
10⁻⁴cm⁻¹
0
5
10
13 10⁻⁴cm⁻¹

Figure A2A

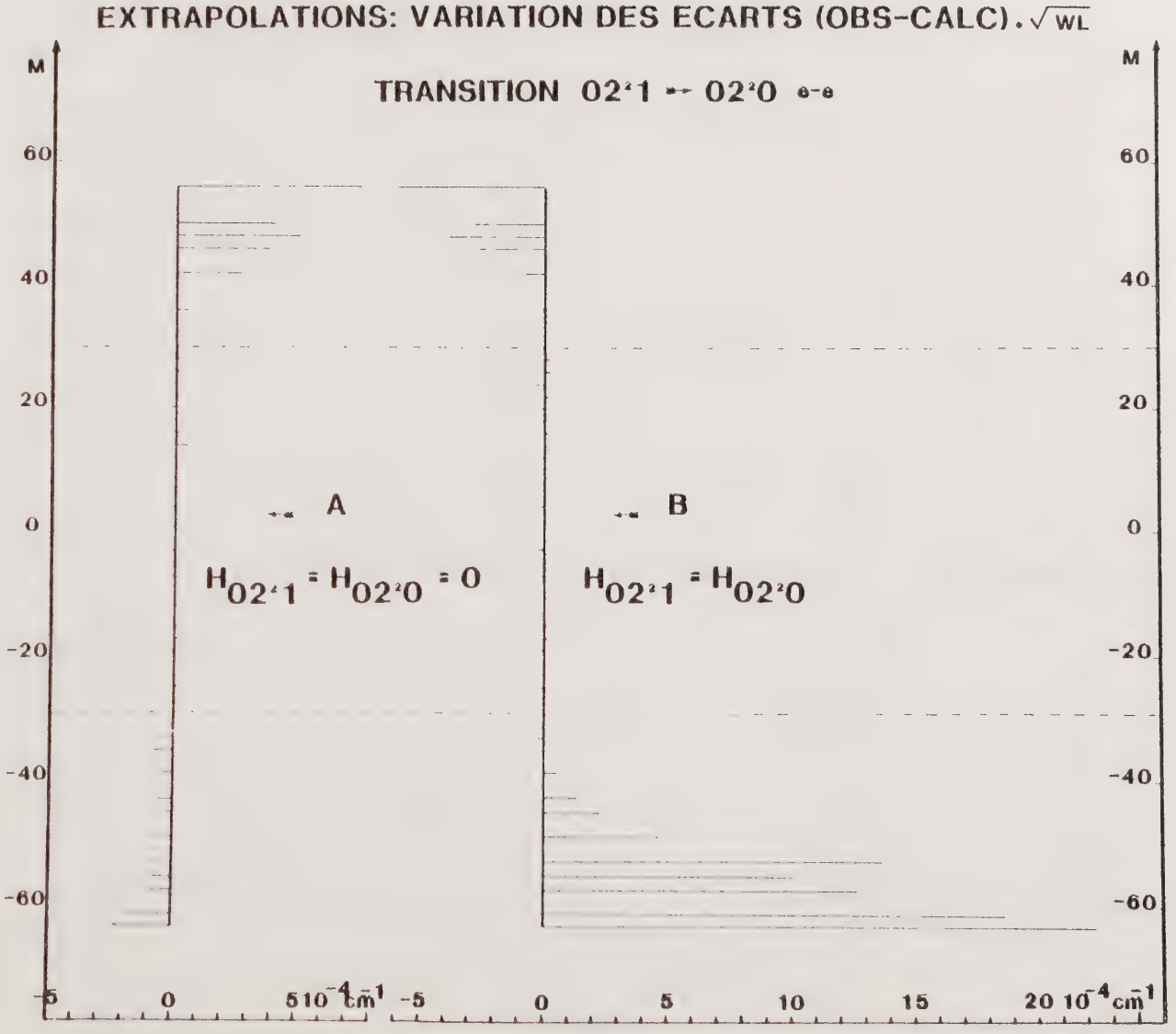

EXTRAPOLATIONS: VARIATION DES ECARTS (OBS-CALC).√WL
TRANSITION 02²1 ↔ 02²0 e-e
M
60
40
20
0
-20
-40
-60
A
B
$H_{02^21} = H_{02^20} = 0$
$H_{02^21} = H_{02^20}$
-5
0
5 10⁻⁴ cm⁻¹
-5
0
5
10
15
20 10⁻⁴ cm⁻¹

Figure A2B

Utilisant les valeurs trouvées pour les constantes spectroscopiques, nous avons recalculé les fréquences des raies rovibrationnelles et comparé ces valeurs aux valeurs expérimentales pour tester la qualité de l'extrapolation. La figure A2A parle d'elle-même ; elle présente les valeurs observées moins les valeurs calculées dans trois cas :

1) - A partir des valeurs calculées obtenues lors d'un traitement avec un H_v différent sur les deux niveaux ,

2) - A partir des valeurs calculées obtenues lors d'un traitement avec un H_v identique pour les deux niveaux ,

3) - A partir des valeurs calculées sans H_v.

Comme dans l'exemple choisi la valeur de la constante H_v était faible, nous avons traité un deuxième exemple pour lequel elle est quarante fois plus forte ($H_v = 12,6(7).10^{-13}$ cm^{-1}). Les comparaisons sont montrées sur la figure A2B. Dans tous les cas on constate que l'extrapolation à partir des valeurs de B_v et D_v déterminées sans H_v est nettement meilleure. On rappelle ici que les constantes H_v utilisées pour faire les extrapolations comparatives, auraient été, bien que significatives au sens mathématique du terme, déclarées non valables au terme de l'analyse précédente.

Dissymétrie

Le dernier point que nous avons tenu à étudier concerne l'influence que peut avoir une éventuelle dissymétrie d'une transition vibrationnelle, sur la détermination des constantes rovibrationnelles de cette transition.

En effet, nos spectres étant très denses, il arrive parfois que l'identification des raies rovibrationnelles s'arrête à J = 40 pour une branche alors qu'elle se poursuit jusqu'à J = 70 ou 80 dans l'autre branche. Nous avons là encore procédé systématiquement ; l'exemple choisi est celui de la transition $01^1 1 \rightarrow 01^1 0$ e-e de $^{12}C^{16}O_2$. Nous avons volontairement limité les raies de la branche P à

$^{12}C^{16}O_2$: TRANSITION $01^{1}1 \rightarrow 01^{1}0$ ff

J	B' (CM^{-1}) (a)	D' $10^{-8}CM^{-1}$ (a)	B" (CM^{-1}) (a)	D" $10^{-8}CM^{-1}$ (a)
40,40	0.3881904 (4)	13.56 (3)	0.3912547 (4)	13.59 (3)
40,44	0.3881903 (3)	13.55 (1)	0.3912546 (3)	13.58 (1)
40,48	0.3881903 (2)	13.56 (1)	0.3912547 (2)	13.59 (1)
40,54	0.3881903 (2)	13.56 (1)	0.3912546 (2)	13.59 (1)
40,60	0.3881903 (3)	13.56 (1)	0.3912547 (3)	13.59 (1)
40,64	0.3881904 (3)	13.57 (1)	0.3912548 (3)	13.60 (1)
40,72	0.3881905 (3)	13.57 (1)	0.3912549 (3)	13.60 (1)
60,60	0.3881904 (2)	13.563 (4)	0.3912548 (2)	13.596 (4)

- (a) - Déviation standards en unités de la dernière décimale

Tableau A4

J = 40 et augmenté progressivement le nombre de raies de la branche R. Le tableau A4 montre qu'aucune différence significative n'apparait entre les valeurs obtenues pour les différentes constantes rovibrationnelles correspondant à un niveau vibrationnel donné, même lorsque le taux de dissymétrie atteint 1,8. On constate cependant que la précision obtenue est moins bonne que lorsque la transition est symétrique.

L'ensemble de ces remarques et observations nous a permis de définir un protocole expérimental auquel nous nous sommes conformés pour déterminer les constantes spectroscopiques attachées à tous les niveaux vibrationnels observés.

La démarche est la suivante :

1) - Déterminer les constantes B_v et D_v dans les conditions où le paramètre éventuel H_v ne peut avoir aucune influence ($J < 20$ ou 30 selon les cas) : soient B_c et D_c ces valeurs.

2) - Faire deux traitements *avec* et *sans* H_v, toutes les raies participant alors à la détermination des constantes.

3) - Pour *chacun des deux traitements*, évaluer la valeur des rapports :

$$\frac{B_v - B_c}{\delta B_v + \delta B_c} \qquad \frac{D_v - D_c}{\delta D_v + \delta D_c}$$

où le symbole δ désigne l'écart standard sur le paramètre.

La solution retenue sera celle pour laquelle les *valeurs des deux rapports* concernant B_v et D_v seront *minimales*.

BIBLIOGRAPHIE

[1] I.LANGMUIR, Phys.Rev. 33, 954 (1929)

[2] R.FARRENQ, P.PINSON et C.MEYER, C.R.Acad.Sci.Paris, 269, 363 (1969)

[3] R.FARRENQ, F.MEYER-BOURBONNEUX, P.PINSON, C.MEYER et P.BARCHEWITZ, Appl.Opt. 9, 1587 (1970)

[4] T.K.Mc CUBBIN Jr., J.PLIVA, R.PULFREY, W.TELFAIR et T.TODD, J.Mol.Spectrosc. 49, 136 (1974)

[5] D.BAILLY, R.FARRENQ et C.ROSSETTI, J.Mol.Spectrosc. 70, 124 (1978)

[6] B.MOORE, R.E.WOOD, HU BEI-LOK et J.T.YARDLEY, J.Chem.Phys. 46, 4222 (1967)

[7] W.L.NIGHAN, Phys.Rev. A, 2, 1985 (1970)

[8] E.S.GASILEVITCH, V.A.IVANOV, E.N.LOTKOVO, V.N.OCHKIN et N.N.SOBOLEV, Sov.Phys.Tech.Phys. 14, 86 (1969)

[9] A.L.SMITH, Br.J.Appl.Phys. 2, 1129 (1969)

[10] P.K.CHEO, IEEE J.Quant.Electron. QE-3, 683 (1967)

[11] T.F.DEUTSCH, IEEE J.Quant.Electron. QE-3, 151 (1967)

[12] E.T.ANTROPOV, I.A.SILIN BEKCHURIN, N.N.SOBOLEV et V.V. SOKOVIKOV, IEEE J.Quant.Electron. QE4, 790 (1968)

[13] C.MEYER, P.PINSON, C.ROSSETTI et P.BARCHEWITZ, Can.J.Phys. 47, 2565 (1969)

[14] Ph.ARCAS, E.ARIE et C.BOULET, J.Chem.Phys. 73, 5383 (1980)

[15] D.BAILLY, C.R.Acad.Sci.Paris, 271, 511 (1970)

[16] J.CONNES, H.DELOUIS, P.CONNES, G.GUELACHVILI, J.P.MAILLARD, G.MICHEL, Nouv.Rev.Opt.Appl. 1, 3 (1970)

[17] G.GUELACHVILI, Nouv.Rev.Opt.Appl. 3, 317 (1972)

[18] G.GUELACHVILI, Thèse d'Etat, Orsay, France (1973)

[19] D.LEFEBVRE-DE VILLENEUVE, G.GUELACHVILI, à paraître au J.Mol.Spectrosc.

[20] R.DAUDEL, S.BRATOS, Cah.Phys. 75, 39 (1956)

[21] A.MESSIAH, Mécanique Quantique, Dunod, Paris (1964)

[22] G.AMAT, H.H.NIELSEN, G.TARRAGO, Rotation Vibration of Polyatomic molecules Marcel Dekker, Inc., New York (1971)

[23] J.M.VAN VLECK, Phys.Rev. 33, 467 (1929)

[24] G.AMAT, J.Chem.Phys. T64, 197, p.91

[25] A.CHEDIN, J.Mol.Spectrosc. 76, 430 (1979)

[26] H.H.NIELSEN, Handbuch der Physik (S.Flugge) volume XXXVII/1 (1959), Editeur Springer-Verlag

[27] J.M.BROWN, J.T.HOUGEN, K.P.HUBER, J.W.C.JOHNS, I.KOPP, H.LEFEBVRE-BRION, A.J.MERER, D.A.RAMSAY, J.ROSTAS et R.N.ZARE, J.Mol.Spectrosc. 55, 500 (1975)

[28] H.H.NIELSEN, G.AMAT et M.GOLDSMITH, J.Chem.Phys. 26, 1060 (1956)

[29] F.A.TRIAILLE et C.P.COURTOY, Ann.Soc.Sci.Bruxelles 76, 148 (1963)

[30] G.GUELACHVILI, J.Mol.Spectrosc. 75, 251 (1979)

[31] D.A.STEINER, T.R.TODD, C.M.CLAYTON, T.K.Mc CUBBIN, Jr., et S.R.POLO, J.Mol.Spectrosc. 64, 438 (1977)

[32] R.OBERLY, K.N.RAO, J.Mol.Spectrosc. 40, 356 (1971)

[33] C.V.BERNEY et D.F.EGGERS, Jr., J.Mol.Chem.Phys. 40, 990 (1961)

[34] F.R.PETERSEN, D.G.Mc DONALD, J.D.CUPP et B.J.DANIELSON, dans : Laser Spectroscopy, Editions R.G.Brewer et A. Mooradian (Plenum Press, 1973), p.555

[35] K.J.SIEMSEN et B.G.WHITFORD, Optics Comm. 22, 11 (1977)

[36] C.FREED, L.C.BRADLEY et R.G.O'DONNELL, IEEE J.Quant.Electron. QE16, 1195 (1980)

[37] N.G.NERESON et H.FLICKER, Optics Comm. 23, 171 (1977)

[38] J.DUPRE-MAQUAIRE et P.PINSON, J.Mol.Spectrosc. 62, 181 (1976)

[39] D.BAILLY et C.ROSSETTI, Optics Comm. 42, 323 (1982)

[40] J.BORDE, Thèse de Doctorat d'Etat Paris VI (1975)

[41] S.S.PENNER, Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas emissivities, Editions Pergamon Press (1959) (London)

[42] H.C.ALLEN et Q.C.CROSS, Molecular Vib-Rotors, Editions John Wiley and Sons, Inc. New York et Londres

[43] A.C.G.MITCHELL et N.W.ZEMANSKY, Resonance Radiation and Excited Atoms, Editions Cambridge University Press, 106, 106 (1961)

[44] C.COUSIN, C.ROSSETTI, C.MEYER, C.R.Acad.Sci. 268B, 1640 (1969)

[45] E.ARIE, N.LACOME, C.BOULET, C.ROSSETTI, C.R.Acad.Sci. 274B, 634 (1972)

[46] E.ARIE, N.LACOME, C.ROSSETTI, Canad.J.Phys. 50, 1800 (1972)

[47] R.L.ABRAMS et P.K.CHEO, Appl.Phys.Lett. 15, 177 (1969)

[48] A.G.SVIRIDOV, N.N.SOBOLEV et G.G.TSELIKOV, JEPT Lett. 6, 62 (1967)

[49] W.L.NIGHAM, J.H.BENNET, Appl.Phys.Lett. 14, 240 (1969)

[50] P.ARCAS, L.HOCHARD-DEMOLLIERE, C.R.Acad.Sci.Paris, 264P, 1258 (1967)

[51] V.DANA, Thèse de Doctorat 3e Cycle, Paris VI (1974)

[52] J.Y.MANDIN, Thèse de Doctorat 3e Cycle, Paris VI (1974)

[53] P.A.JANSSON et C.LAURENCE KORB, J.Quant.Spectrosc.Radiat. Transfer 8, 1399 (1968)

[54] P.ARCAS, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1970)

[55] A.H.BOWKER et G.J.LIEBERMAN, Méthodes statistiques de l'Ingénieur, p.493, Editions Dunod, Paris (1965)

TABLE des MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE . TECHNIQUES EXPERIMENTALES 7

A. LA CUVE D'EMISSION..... 9

B. DESCRIPTION DES DEUX METHODES D'INVESTIGATION CHOISIES.... 16
1. SPECTROSCOPIE AVEC SOURCE LASER..... 16
2. SPECTROSCOPIE D'EMISSION..... 20

DEUXIEME PARTIE . SPECTROSCOPIE des ESPECES ISOTOPIQUES SYMETRIQUES de CO_2 . 35

CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES..... 37

A. LA MOLECULE DE CO_2 : STRUCTURE..... 37

B. CALCUL DE L'ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION D'UNE MOLECULE.. 39
1. EXPOSE DU PROBLEME..... 39
2. METHODES D'APPROXIMATION UTILISEES..... 39
a) Séparation adiabatique..... 39
b) Développement de la fonction potentielle : propriétés..... 40
c) Séparation des mouvements de vibration et de rotation..... 41
3. CALCUL DE L'ENERGIE DE ROTATION (MOLECULE LINEAIRE) 43
4. ENERGIE VIBRATIONNELLE D'UNE MOLECULE LINEAIRE..... 44
5. ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION D'UNE MOLECULE LINEAIRE..... 45

6. CO_2 : ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION RAPPORTEE A CELLE DU NIVEAU FONDAMENTAL..... 49
7. ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION EN PRESENCE DE RESONANCES..... 52
a) Introduction..... 52
b) Résonance de Fermi..... 54
c) Dédoublement et résonance du type ℓ..... 55
d) Résonance de Coriolis..... 57
e) Règles de sélection..... 61

CHAPITRE II : RESULTATS..... 65

A. ETALONNAGE ET TRAITEMENT DES DONNEES..... 65

B. CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES..... 71
1. CHOIX D'UNE METHODE DE TRAVAIL..... 72
2. RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 78
a) Ensemble Σ $00^0v_3 \rightarrow 00^0(v_3-1)$..... 78
b) Ensemble Π $01^1v_3 \rightarrow 01^1(v_3-1)$..... 88
c) Ensemble Δ $02^2v_3 \rightarrow 02^2(v_3-1)$..... 96
d) Ensemble Φ $03^3v_3 \rightarrow 03^3(v_3-1)$..... 105
e) Ensemble de dyades Σ_I et Σ_{II}..... 106
f) Ensemble de dyades Π_I et Π_{II}..... 106
3. CONCLUSION, DISCUSSION..... 111
a) Comparaison des résultats avec ceux des différents auteurs..... 111
b) Comparaison des résultats avec les mesures lasers..... 126
c) Calcul des fréquences des bandes lasers séquentielles..... 130

C. PARAMETRES MOLECULAIRES..... 140
1. EXPRESSION DE L'ENERGIE ROVIBRATIONNELLE..... 140
2. REPRESENTATION POLYNOMIALE DE L'ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION..... 141
3. TRAITEMENT PAR GROUPE DE NIVEAUX VIBRATIONNELS..... 143
a) Ensemble Σ..... 143
b) Ensembles Π, Δ, ... 147

4. MODELE GLOBAL..... 154
5. DISCUSSION ET CONCLUSION..... 163
a) Développement de la fonction énergie..... 163
b) Relations isotopiques..... 167

TROISIEME PARTIE . INTENSITES, POPULATIONS, TEMPERATURES 173

CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES..... 175

A. INTENSITE DES RAIES..... 175
1. COEFFICIENT D'ABSORPTION, INTENSITE INTEGREE D'UNE RAIE : DEFINITIONS..... 175
2. EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE D'UNE RAIE DE ROVIBRATION POUR UNE MOLECULE LINEAIRE..... 177
3. CAUSES D'ELARGISSEMENT DES RAIES..... 179
a) Largeur naturelle des raies..... 180
b) Elargissement par effet Doppler..... 181
c) Elargissement par collisions..... 182
d) Cas général..... 183
e) Notion de largeur équivalente..... 185
4. EMISSION ET AUTOABSORPTION..... 186

B. DISTRIBUTIONS DE POPULATION..... 188
MODELE BRADLEY MOORE..... 190

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 193

A. SPECTROSCOPIE AVEC SOURCE LASER..... 193

B. SPECTROSCOPIE D'EMISSION..... 203
1. TRAITEMENT DES DONNEES..... 204
2. RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 215

C. DISCUSSION, COMPARAISONS..... 227
MODELE DE BRADLEY MOORE..... 229

CONCLUSION 235

ANNEXE 241

BIBLIOGRAPHIE 257

TABLES de FREQUENCES ..... présentées sous forme d'un fascicule annexe